| **BIZNES PLAN** **Problem badawczy** |
| --- |
| **INSTRUKCJA**  **Problem badawczy**  **Należy opisać problem badawczy, którego dotyczą planowane prace B+R oraz którego rozwiązanie stanowić będzie o przewagach konkurencyjnych rezultatu realizowanego projektu. Należy scharakteryzować i uzasadnić przyjętą koncepcję rozwiązania wskazanego problemu. W opisie powinno odnieść się do aktualnego stanu wiedzy na temat przedmiotowego problemu oraz innych proponowanych sposobów na jego rozwiązanie.** |
| **KRYTERIA OCENY**  **Kryterium strategiczne 2.3.1 / 1. Profil projektu**  Opis problemu badawczego:   * **Definiuje charakter B+R projektu:** Pokazuje, że projekt faktycznie koncentruje się na zdobywaniu nowej wiedzy lub opracowywaniu nowych rozwiązań, a nie np. na rutynowych adaptacjach. * **Umożliwia ocenę poziomu nowości:** Odniesienie do **aktualnego stanu wiedzy** i innych proponowanych rozwiązań pozwala ocenić, na ile problem lub proponowane rozwiązanie są innowacyjne w skali firmy, rynku, kraju lub świata. * **Wskazuje na ambicję projektu:** Skala i trudność zdefiniowanego problemu badawczego świadczą o ambicji technologicznej przedsięwzięcia. * **Uzasadnia przewagi konkurencyjne:** Wyjaśnienie, jak rozwiązanie problemu badawczego przełoży się na przewagi konkurencyjne finalnego produktu/usługi/procesu, podkreśla innowacyjność i potencjał rynkowy projektu. Uzasadnienie przyjętej koncepcji rozwiązania problemu pokazuje również jakość planowania badawczego.   **Kryterium strategiczne 2.3.1 / 2. Potrzeba realizacji projektu:** O ile poprzednia sekcja Biznes Planu skupiała się na potrzebie rynkowej, o tyle opis problemu badawczego definiuje **potrzebę naukowo-techniczną**. Rozwiązanie tego problemu jest często warunkiem koniecznym do zaspokojenia zidentyfikowanej potrzeby rynkowej.  **Kryterium strategiczne 2.3.3 / 2. Regionalne Agendy Badawcze:** Precyzyjne określenie problemu badawczego pozwala na merytoryczną weryfikację jego **zgodności z kierunkami badań** wskazanymi w Inteligentnych Specjalizacjach Pomorza (ISP) i Regionalnych Agendach Badawczych (RAB).  **Kryterium merytoryczne 2.1.1 / 1. Zakres rzeczowo-finansowy:** Zrozumienie problemu badawczego i uzasadnienie wybranej koncepcji jego rozwiązania jest niezbędne do oceny **adekwatności i racjonalności zaplanowanych zadań badawczych** (opisanych w części dotyczącej przedmiotu projektu B+R) oraz przyjętej metodologii. |
| **WSKAZÓWKI GRANTERY**  **Jasne i precyzyjne zdefiniowanie problemu badawczego**  Problem powinien być opisany w sposób jednoznaczny i konkretny, bez stosowania ogólników. Należy wskazać istotę wyzwania naukowego lub technologicznego, które projekt zamierza rozwiązać.  **Odniesienie do aktualnego stanu wiedzy**  Należy zaprezentować aktualny poziom wiedzy naukowej lub technologicznej dotyczącej analizowanego problemu, powołując się na odpowiednie źródła literaturowe, raporty branżowe, dane rynkowe czy opracowania eksperckie.  **Uzasadnienie innowacyjności oraz znaczenia problemu**  Należy przedstawić uzasadnienie, dlacze­go zdefiniowany problem badawczy jest istotny i dlaczego obecnie stosowane rozwiązania nie są w pełni satysfakcjonujące. Powinno się także wskazać znaczenie rozwiązania tego problemu dla branży, rynku lub społeczeństwa.  **Opisanie ograniczeń obecnych rozwiązań**  Zalecane jest wskazanie ograniczeń lub niedoskonałości aktualnie stosowanych rozwiązań, w tym ich wad technicznych, ekonomicznych czy funkcjonalnych, co uzasadni potrzebę opracowania nowego podejścia.  **Wskazanie przewag konkurencyjnych nowego rozwiązania**  Należy precyzyjnie wskazać przewagi proponowanego podejścia nad istniejącymi rozwiązaniami, opisując cechy, które pozwolą na uzyskanie istotnych korzyści technologicznych, rynkowych lub ekonomicznych.  **Wyjaśnienie koncepcji rozwiązania problemu badawczego**  Zalecane jest zwięzłe opisanie przyjętej koncepcji rozwiązania problemu oraz uzasadnienie, dlaczego właśnie ta koncepcja jest optymalna pod kątem realizacji zakładanych rezultatów.  **Logiczne powiązanie problemu z celem projektu i zadaniami badawczymi**  Opis problemu powinien jasno wynikać z przedstawionych wcześniej celów projektu, a jego rozwiązanie powinno logicznie wiązać się z zaplanowanymi działaniami oraz harmonogramem prac badawczo-rozwojowych. |

### 

### **TREŚĆ DO WNIOSKU** *(UZUPEŁNIA GRANTERA)*

| **Problem badawczy** | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Zdefiniowanym problemem badawczym niniejszego projektu jest opracowanie innowacyjnych farb luminescencyjnych charakteryzujących się wydłużonym czasem świecenia, wysoką intensywnością emisji światła oraz zwiększoną odpornością mechaniczną i chemiczną w ekstremalnych warunkach środowiskowych, typowych dla infrastruktury portowej oraz sektora offshore. Obecnie dostępne rozwiązania bazują głównie na pigmentach fosforescencyjnych takich jak aluminian strontu domieszkowany europem i dysprozem (SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺), które mimo stosunkowo dobrych właściwości wykazują istotne ograniczenia techniczne. Dotyczą one przede wszystkim niewystarczającej odporności na agresywne warunki atmosferyczne (wilgoć, zasolenie, promieniowanie UV) oraz ograniczonej trwałości mechanicznej powłok, prowadzącej do powstawania spękań, spływania oraz nierównomiernej emisji światła [Chiang et al., 2022; Zhu et al., 2021]. Dodatkowo kluczowymi czynnikami ograniczającymi efektywność dostępnych luminoforów są rozmiar cząstek oraz defekty powierzchniowe, które nasilają efekt wygaszania luminescencji (quenching), obniżając ich wydajność [Zhu et al., 2021; Danaee et al., 2018].  Analiza rynku i literatury ujawnia krytyczną lukę: **brakuje obecnie kompleksowych, trwałych i łatwych w aplikacji rozwiązań oznakowania luminescencyjnego, które byłyby w stanie sprostać ekstremalnym warunkom środowiska morskiego i przybrzeżnego**. Istniejące na rynku oferty są dalece niewystarczające, nie zapewniając kluczowej odporności na czynniki takie jak zmienne temperatury, podwyższona wilgotność czy silnie korozyjne jony chlorkowe. Problem pogłębia się przez **skrajnie ograniczoną dostępność wysokiej jakości pigmentów luminescencyjnych w Europie**, pochodzących z zaledwie 2–3 źródeł, co w istotny sposób utrudnia dalszą ich optymalizację oraz skuteczną modyfikację powierzchni pod kątem specyficznych wymagań morskich.  Dodatkowym, poważnym ograniczeniem obecnych rozwiązań jest **skomplikowana i trudna w zastosowaniu dwuskładnikowa formulacja farb poliuretanowych**. Wymaga ona specjalistycznej wiedzy i precyzji od użytkowników, co często prowadzi do błędów aplikacyjnych, pogorszenia parametrów użytkowych, a w konsekwencji – do utraty zaufania klientów i niezrealizowania potencjału bezpieczeństwa [Wang et al., 2007; Qi et al., 2009; Hao et al., 2023]. Nasz projekt odpowiada bezpośrednio na te niezaspokojone potrzeby rynku, oferując innowacyjne i praktyczne rozwiązanie.  W odpowiedzi na powyższe ograniczenia, zaproponowano kompleksowe podejście badawczo-rozwojowe, które obejmuje optymalizację granulometrii luminoforów poprzez techniki rozdrabniania typu top-down, modyfikację powierzchni pigmentów przy zastosowaniu powłok organicznych, nieorganicznych oraz polimerowych (np.fosforany, PV itp) oraz opracowanie nowoczesnych formulacji matryc farbowych minimalizujących mechanizmy wygaszania emisji [Danaee et al., 2018; Hao et al., 2023; Qi et al., 2009]. Proponowane matryce poliuretanowe będą charakteryzować się zoptymalizowaną strukturą molekularną, wysoką odpornością chemiczną i UV oraz umożliwią równomierne rozproszenie pigmentów luminescencyjnych [Wang et al., 2007; Qi et al., 2009]. Kluczową przewagą konkurencyjną będzie również opracowanie zaawansowanych technik nanoszenia farb na różne typy podłoży (beton, metal), zapewniających jednorodność aplikacji, wysoką trwałość mechaniczną oraz stabilność parametrów użytkowych w warunkach rzeczywistych.  W efekcie projektu opracowana zostanie technologia, która znacząco przewyższy dostępne rozwiązania pod względem intensywności emisji, czasu świecenia oraz łatwości aplikacji, zapewniając istotne przewagi konkurencyjne na rynku krajowym i europejskim.  **Hipotezy badawcze projektu:**  H1: Optymalizacja parametrów procesu rozdrabniania pigmentów luminescencyjnych prowadzi do zwiększenia intensywności emisji światła oraz ograniczenia efektu wygaszania spowodowanego defektami powierzchniowymi cząstek.  H2: Modyfikacja powierzchni pigmentów luminescencyjnych poprzez nanoszenie powłok organicznych i nieorganicznych zwiększa ich stabilność chemiczną i mechaniczną w matrycach farbowych, zmniejsza tendencję do sedymentacji oraz poprawia odporność na działanie czynników środowiskowych.  H3: Odpowiedni dobór składników matrycy farby skutkuje ograniczeniem mechanizmów wygaszania emisji (quenching) oraz zwiększeniem cyklicznej trwałości luminescencji pigmentów.  H4: Wdrożenie zaawansowanych procedur aplikacyjnych powłok luminescencyjnych umożliwia uzyskanie równomiernej emisji światła, zwiększonej trwałości chemicznej i mechanicznej oraz redukcję typowych defektów aplikacyjnych.  **Kluczowe problemy badawcze i technologiczne projektu:**  Realizacja celów projektu wymaga rozwiązania szeregu złożonych problemów badawczych i technologicznych, związanych z opracowaniem, optymalizacją i walidacją innowacyjnych farb luminescencyjnych do zastosowań w wymagającym środowisku morskim i offshore. Główne problemy, którym poświęcone są poszczególne etapy prac, obejmują-   * Problem pełnego zrozumienia wpływu procesu rozdrabniania luminoforów - w szczególności SrAl₂O₄:Eu²⁺,Dy³⁺ - na ich właściwości luminescencyjne. Niewystarczające jest poznanie, w jaki sposób parametry procesu (czas, intensywność, energia) wpływają na strukturę powierzchniową cząstek, ich rozkład granulometryczny, powstawanie defektów oraz finalnie na intensywność i stabilność emisji światła. Wyzwanie technologiczne stanowi opracowanie metody rozdrabniania pozwalającej na kontrolowanie tych parametrów w celu optymalizacji wydajności luminescencyjnej pigmentu. (Problem adresowany w Zadaniu 1). * Problem związany z niską odpornością chemiczną i fizyczną cząstek luminoforów, zwłaszcza na czynniki środowiskowe, oraz ich skłonnością do sedymentacji w matrycach farb i wygaszania emisji na skutek oddziaływań z komponentami farby lub środowiska. Kluczowe wyzwanie badawcze i technologiczne polega na opracowaniu efektywnych metod modyfikacji powierzchni tych cząstek z wykorzystaniem modyfikatorów nieorganicznych, organicznych lub polimerowych - w celu zapewnienia ich stabilności, zwiększenia trwałości w trudnych warunkach środowiskowych i minimalizacji negatywnych oddziaływań w farbie. (Problem adresowany w Zadaniu 2). * Problem badawczy polegający na analizie i identyfikacji wpływu składu chemicznego matrycy farbowej (typów żywic, rozpuszczalników, dodatków) oraz jej interakcji z pigmentem na mechanizmy wygaszania emisji (quenching) i trwałość cykliczną luminescencji. Kluczowe wyzwanie to dogłębne zrozumienie tych złożonych oddziaływań na granicy faz pigment-matryca w celu optymalnego doboru komponentów matrycy, zapewniających długotrwałą i stabilną emisję światła w gotowej powłoce oraz jej właściwości reologiczne i sedymentacyjne. (Problem adresowany w Zadaniu 3). * Wyzwanie technologiczne polegające na opracowaniu finalnych, optymalnych receptur farb luminescencyjnych na bazie zmodyfikowanych pigmentów i zoptymalizowanych matryc, które będą spełniać wysokie wymagania użytkowe w środowisku operacyjnym. Dodatkowo, problemem jest zdefiniowanie zaawansowanych metod aplikacji tych farb, zapewniających uzyskanie jednolitych powłok o przewidzianej grubości, wysokiej stabilności, trwałości mechanicznej (twardość, przyczepność, odporność na ścieranie) oraz chemicznej (odporność na wodę, mgłę solną, UV) w warunkach przewidzianego stosowania. (Wyzwanie adresowane w Zadaniu 4). * Problem walidacji technologii produkcji opracowanych farb luminescencyjnych w skali produkcyjnej - wyzwaniem jest potwierdzenie możliwości skalowania procesu, jego powtarzalności i odtwarzalności przy zachowaniu wysokiej jakości produktu końcowego (analiza FMEA, optymalizacja parametrów procesowych). Dodatkowo, kluczowym problemem jest potwierdzenie właściwości użytkowych oraz długoterminowej trwałości opracowanych farb i uzyskanych powłok poprzez testy w rzeczywistych, agresywnych warunkach środowiskowych sektora portowego i offshore, zgodnie z przewidzianym zastosowaniem w praktycznych warunkach operacyjnych. (Problem adresowany w Zadaniu 5).   Rozwiązanie tych problemów badawczych i technologicznych, prowadzące do pozyskania nowej wiedzy i opracowania innowacyjnych rozwiązań materiałowych i procesowych, stanowi niezbędny warunek dla stworzenia finalnego produktu - farby luminescencyjnej o podwyższonych parametrach, odpowiadającej na potrzeby rynku docelowego.    Dzięki realizacji opisanych zadań, projekt odpowie na istotne potrzeby technologiczne branży, generując unikalną wartość dodaną w postaci farb luminescencyjnych nowej generacji, cechujących się znacznie lepszymi właściwościami użytkowymi i aplikacyjnymi niż produkty obecnie dostępne na rynku.   * Chiang, C., Chen, J., Zhang, X., & Lin, H. (2022). Nanostructured Luminescent Materials for Advanced Photonic Applications. Nanomaterials, 12(6), 1021. * Zhu, Y., Liu, J., Chen, X., & Zhang, Q. (2021). Effect of particle size and surface defects on the luminescent properties of SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺ phosphors. Journal of Luminescence, 234, 117987. * Danaee, S., Jafarian, M., Mirzapoor, A., Ghasemi, E., & RashvandAvei, M. (2018). Enhanced photoluminescence performance of surface modified SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺ phosphors. Korean Journal of Chemical Engineering, 35(3), 733–740. * Hao, S., Liu, Z., Liu, Y., & Li, X. (2023). Long-Afterglow Waterproof Phosphorescent Coatings for Marine Safety Applications. Polymers, 15(19), 3873. * Qi, Y., Zhang, Z., & Gao, H. (2009). Photoluminescent properties of SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺ coatings in marine environments. Proceedings of SPIE, 7518, doi:10.1117/12.840802. * Wang, T., Mizukami, T., & Sakamoto, K. (2007). Luminescent coating composition and method of use. Patent JP2008321473. | | | | | | | | | | | | | | | | | |

### **BRUDNOPIS** (*MATERIAŁY NOTATKI / LINKI / UWAGI)*

| **Problem badawczy** | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Zdefiniowanym problemem badawczym niniejszego projektu jest opracowanie innowacyjnych farb luminescencyjnych charakteryzujących się wydłużonym czasem świecenia, wysoką intensywnością emisji światła oraz zwiększoną odpornością mechaniczną i chemiczną w ekstremalnych warunkach środowiskowych, typowych dla infrastruktury portowej oraz offshore.  Obecne rozwiązania bazują głównie na pigmentach fosforescencyjnych, takich jak aluminian strontu domieszkowany europem i dysprozem (SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺), które mają istotne ograniczenia: stosunkowo krótki czas luminescencji, niewystarczającą odporność na agresywne warunki atmosferyczne (wilgoć, zasolenie, promieniowanie UV) oraz ograniczoną trwałość mechaniczną powłok, prowadzącą do spękań, spływania oraz nierównomiernej emisji światła [Chiang et al., 2022; Zhu et al., 2021]. Ponadto analiza literatury wskazuje, że kluczowymi czynnikami obniżającymi efektywność dostępnych pigmentów luminescencyjnych są wielkość cząstek oraz defekty powierzchniowe, które nasilają efekt wygaszania luminescencji [Zhu et al., 2021; Danaee et al., 2018]. Obecne pigmenty na rynku europejskim pochodzą głównie od 2–3 producentów, co znacząco ogranicza możliwość ich dalszej modyfikacji i optymalizacji właściwości świetlnych. Co więcej, obecnie stosowane dwuskładnikowe formulacje farb na bazie żywic poliuretanowych charakteryzują się trudną aplikacją, wymagając od użytkowników specjalistycznej wiedzy, co często prowadzi do niepełnego wykorzystania potencjału luminescencyjnego oraz utraty zaufania klientów (Wang et al., 2007; Qi et al., 2009; Hao et al., 2023).  W odpowiedzi na powyższe ograniczenia, projekt zakłada kompleksowe podejście badawczo-rozwojowe obejmujące optymalizację granulometrii luminoforów poprzez rozdrabnianie typu top-down, modyfikację powierzchni pigmentów z wykorzystaniem powłok organicznych i nieorganicznych (np. TiO₂, aminofunkcjonalizacja), oraz opracowanie nowoczesnych formulacji matryc farbowych na bazie poliuretanu, minimalizujących mechanizmy wygaszania emisji światła (quenching) [Danaee et al., 2018; Hao et al., 2023; Qi et al., 2009].  Matryce te będą charakteryzowały się zoptymalizowaną strukturą molekularną, odpornością chemiczną i UV oraz zapewniały równomierne rozproszenie luminoforu [Wang et al., 2007; Qi et al., 2009]. Dodatkowo, projekt obejmuje rozwój zaawansowanych technik nanoszenia farb na różnorodne podłoża (betonowe, metalowe), gwarantujących jednorodność, wysoką trwałość mechaniczną oraz powtarzalność parametrów aplikacyjnych [Danaee et al., 2018; Hao et al., 2023]. Takie podejście pozwoli na opracowanie produktu, który pod względem intensywności i trwałości luminescencji oraz łatwości aplikacji przewyższy obecnie dostępne rozwiązania, co wygeneruje istotne przewagi konkurencyjne na rynku krajowym i europejskim.  Przyjęta koncepcja rozwiązania problemu badawczego opiera się na wieloetapowym podejściu badawczo-rozwojowym, obejmującym:   * **Optymalizację procesu rozdrabniania** luminoforów (strategie top-down), zapewniając jednorodne rozmiary cząstek bez generowania defektów powierzchniowych obniżających emisję światła. * **Modyfikację powierzchni cząstek pigmentu**, mającą na celu poprawę stabilności chemicznej i mechanicznej pigmentów oraz ich efektywności w matrycach farb. * **Opracowanie matryc farbowych** o odpowiednich właściwościach reologicznych, które minimalizują zjawisko wygaszania emisji (quenching) i poprawiają stabilność cykliczną emisji luminescencyjnej w warunkach środowiskowych. * **Optymalizację receptur końcowych** oraz metod nanoszenia farb, gwarantujących najwyższą trwałość i powtarzalność parametrów aplikacyjnych.   Planowane podejście badawcze zakłada również rozwój zaawansowanych technik nanoszenia farb na różne podłoża (beton, metal), co zapewni jednorodność i trwałość aplikowanych powłok. Efektem końcowym będzie produkt o znacząco zwiększonej trwałości, intensywności luminescencji i łatwości aplikacji, przewyższający aktualnie dostępne na rynku rozwiązania. W ten sposób projekt bezpośrednio adresuje istotne bariery technologiczne i rynkowe, generując przewagi konkurencyjne, które umożliwią skuteczne wejście na rynek krajowy i europejski oraz zapewnią trwałą przewagę technologiczną w obszarze farb luminescencyjnych. **Hipotezy badawcze**  * **H1:** Optymalizacja procesu rozdrabniania pigmentów luminescencyjnych pozwoli na zwiększenie intensywności emisji światła oraz zmniejszenie efektu wygaszania związanego z defektami powierzchniowymi cząstek. * **H2:** Modyfikacja powierzchni cząstek pigmentów za pomocą specjalnych powłok organicznych i nieorganicznych poprawi stabilność pigmentów w matrycach farbowych, znacząco redukując sedymentację i zwiększając odporność na czynniki atmosferyczne. * **H3:** Optymalny dobór składników matrycy farby zmniejszy mechanizmy wygaszania emisji (quenching) oraz zwiększy cykliczną trwałość luminescencji. * **H4:** Opracowanie i wdrożenie zaawansowanych procedur aplikacyjnych zapewni równomierną emisję, zwiększoną trwałość mechaniczną i chemiczną oraz eliminację typowych wad powłok.  **Ograniczenia obecnych rozwiązań** Dotychczasowe rozwiązania charakteryzują się:   * Niską odpornością pigmentów na wpływy atmosferyczne i agresywne środowisko morskie (wilgoć, sól, UV). * Problemami technologicznymi związanymi z sedymentacją pigmentów, nierównomiernym rozłożeniem luminoforu oraz spadkiem intensywności emisji w czasie użytkowania. * Brakiem dostatecznie dopracowanych metod aplikacyjnych pozwalających uniknąć wad powłok (spływanie, nierównomierność grubości, pękanie).   Mając na uwadze takżeprzegląd literatury oraz rynku farb wnioskodawcy zidentyfikowali następujące luki rynkowe:   1. Część sprzedawców oferujących produkty luminescencyjne korzysta z gotowych rozwiązań innych firm produkcyjnych a szczególnie z rynku chińskiego 2. Niektóre oferty sklepów internetowych są nie do zdobycia na rynku europejskim, brak możliwości zakupu (np.: Firma Gloeffex) 3. Rynek producentów luminoforów jest ograniczony. Luminofory sprzedawane przez poszczególnych sprzedawców pochodzą od 2-3 producentów. Z tego względu możliwość przedłużenia czasu i intensywności luminescencji jest mocno ograniczony a ich modyfikacja jest nie osiągalna. 4. Nie zawsze producenci-sprzedawcy swój produkt opisują w sposób rzetelny. NIe można osiągnąć znacznie większej luminescencji początkowej w stosunku nawet do najlepszych luminoforów w czystej postaci. 5. Najlepszą formulacją farby (trwałość, odporności na warunki środowiska, itp.) jest baza żywicy wraz z utwardzaczem. Taki układ powoduje jednak dużą trudność w jej aplikacji. Wymagana jest wiedza użytkowników co do sposobu przygotowania składników, warunków i technik nanoszenia farby. Brak takiej wiedzy a tym samym niewłaściwa aplikacja powoduje utratę zaufania do produktu-nie uzyskuje się zadowalającego efektu świecenia.  Bibliografia:  1. Chiang, C., Chen, J., Zhang, X., & Lin, H. (2022). Nanostructured Luminescent Materials for Advanced Photonic Applications. Nanomaterials, 12(6), 1021. 2. Zhu, Y., Liu, J., Chen, X., & Zhang, Q. (2021). Effect of particle size and surface defects on the luminescent properties of SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺ phosphors. Journal of Luminescence, 234, 117987. 3. Danaee, S., Jafarian, M., Mirzapoor, A., Ghasemi, E., & RashvandAvei, M. (2018). Enhanced photoluminescence performance of surface modified SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺ phosphors. Korean Journal of Chemical Engineering, 35(3), 733–740. 4. Hao, S., Liu, Z., Liu, Y., & Li, X. (2023). Long-Afterglow Waterproof Phosphorescent Coatings for Marine Safety Applications. Polymers, 15(19), 3873. 5. Qi, Y., Zhang, Z., & Gao, H. (2009). Photoluminescent properties of SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺ coatings in marine environments. Proceedings of SPIE, 7518, doi:10.1117/12.840802. 6. Wang, T., Mizukami, T., & Sakamoto, K. (2007). Luminescent coating composition and method of use. Patent JP2008321473.   **Zdefiniowany problem badawczy** dotyczy opracowania innowacyjnych farb luminescencyjnych o podwyższonej trwałości, wydłużonym czasie świecenia i ulepszonych parametrach użytkowych, przeznaczonych do zastosowania w ekstremalnych warunkach środowiskowych (branża portowa, infrastruktura offshore). Dotychczas dostępne na rynku produkty luminescencyjne charakteryzują się istotnymi ograniczeniami technologicznymi: przede wszystkim krótkim czasem świecenia, niewystarczającą odpornością na warunki atmosferyczne (wilgoć, zasolenie, promieniowanie UV), a także problemami z trwałością powłok (spękania, spływanie, nierównomierna emisja światła). Wymagania eksploatacyjne infrastruktury morskiej i logistycznej powodują konieczność rozwiązania tych problemów poprzez opracowanie nowych formulacji farb, obejmujących zarówno pigmenty o odpowiedniej charakterystyce granulometrycznej i wysokiej stabilności luminescencyjnej, jak i optymalnych metod aplikacji powłok na różnych podłożach.  Przyjęta koncepcja rozwiązania problemu badawczego opiera się na wieloetapowym podejściu badawczo-rozwojowym, obejmującym:   * **Optymalizację procesu rozdrabniania** luminoforów (strategie top-down), zapewniając jednorodne rozmiary cząstek bez generowania defektów powierzchniowych obniżających emisję światła. * **Modyfikację powierzchni cząstek pigmentu**, mającą na celu poprawę stabilności chemicznej i mechanicznej pigmentów oraz ich efektywności w matrycach farb. * **Opracowanie matryc farbowych** o odpowiednich właściwościach reologicznych, które minimalizują zjawisko wygaszania emisji (quenching) i poprawiają stabilność cykliczną emisji luminescencyjnej w warunkach środowiskowych. * **Optymalizację receptur końcowych** oraz metod nanoszenia farb, gwarantujących najwyższą trwałość i powtarzalność parametrów aplikacyjnych.  **Odniesienie do aktualnego stanu wiedzy** Aktualnie dostępne technologie farb luminescencyjnych opierają się głównie na standardowych pigmentach fosforescencyjnych, najczęściej SrAl₂O₄ domieszkowany Eu²⁺, Dy³⁺, które mają znane ograniczenia dotyczące trwałości i intensywności emisji w trudnych warunkach eksploatacyjnych. Literatura naukowa wskazuje na istotny wpływ rozmiaru cząstek oraz defektów powierzchniowych na efektywność luminescencji (Chiang et al., 2022; Zhu i in., 2021). Ponadto brak systematycznych badań dotyczących kompleksowego podejścia do problemu modyfikacji powierzchniowej pigmentów oraz integracji ich z matrycami farbowymi o wysokiej odporności chemicznej i mechanicznej stanowi lukę naukową oraz technologiczną, której wypełnienie jest kluczowym celem niniejszego projektu. **Uzasadnienie innowacyjności i znaczenia problemu** Opracowanie innowacyjnych farb luminescencyjnych zdolnych do długotrwałej i stabilnej emisji światła stanowi istotną innowację na skalę krajową i europejską. Obecne rozwiązania technologiczne dostępne na rynku nie oferują dostatecznie wysokiej trwałości świecenia i odporności na ekstremalne warunki środowiskowe, co skutkuje ograniczoną niezawodnością infrastruktury bezpieczeństwa w branży morskiej i offshore. Innowacyjność niniejszego projektu polega na wykorzystaniu nowych metod modyfikacji pigmentów, kontroli granulometrii oraz kompozycji matryc farb, zapewniających wyraźne przewagi konkurencyjne. **Ograniczenia obecnych rozwiązań** Dotychczasowe rozwiązania charakteryzują się:   * Niską odpornością pigmentów na wpływy atmosferyczne i agresywne środowisko morskie (wilgoć, sól, UV). * Problemami technologicznymi związanymi z sedymentacją pigmentów, nierównomiernym rozłożeniem luminoforu oraz spadkiem intensywności emisji w czasie użytkowania. * Brakiem dostatecznie dopracowanych metod aplikacyjnych pozwalających uniknąć wad powłok (spływanie, nierównomierność grubości, pękanie).   Mając na uwadze także poniższy przegląd literatury oraz rynku farb wnioskodawcy zidentyfikowali następujące luki rynkowe:   1. Część sprzedawców oferujących produkty luminescencyjne korzysta z gotowych rozwiązań innych firm produkcyjnych a szczególnie z rynku chińskiego 2. Niektóre oferty sklepów internetowych są nie do zdobycia na rynku europejskim, brak możliwości zakupu (np.: Firma Gloeffex) 3. Rynek producentów luminoforów jest ograniczony. Luminofory sprzedawane przez poszczególnych sprzedawców pochodzą od 2-3 producentów. Z tego względu możliwość przedłużenia czasu i intensywności luminescencji jest mocno ograniczony a ich modyfikacja jest nie osiągalna. 4. Nie zawsze producenci-sprzedawcy swój produkt opisują w sposób rzetelny. NIe można osiągnąć znacznie większej luminescencji początkowej w stosunku nawet do najlepszych luminoforów w czystej postaci. 5. Najlepszą formulacją farby (trwałość, odporności na warunki środowiska, itp.) jest baza żywicy wraz z utwardzaczem. Taki układ powoduje jednak dużą trudność w jej aplikacji. Wymagana jest wiedza użytkowników co do sposobu przygotowania składników, warunków i technik nanoszenia farby. Brak takiej wiedzy a tym samym niewłaściwa aplikacja powoduje utratę zaufania do produktu-nie uzyskuje się zadowalającego efektu świecenia.  **Problemy technologiczne do rozwiązania:** Opracowanie metod kontroli rozmiaru cząstek luminoforu minimalizujących powstawanie defektów powierzchniowych.  Wybór optymalnych modyfikatorów powierzchniowych zapewniających najwyższą kompatybilność chemiczną i trwałość pigmentu w matrycach farbowych.  Określenie wpływu poszczególnych składników matryc farbowych na mechanizmy wygaszania emisji luminescencyjnej.  Optymalizacja technologii aplikacyjnej farb uwzględniającej zmienność warunków atmosferycznych oraz specyfikę podłoży stosowanych w branży morskiej i offshore. **Przewagi konkurencyjne nowego rozwiązania** Planowane rozwiązanie zapewni istotne przewagi konkurencyjne dzięki:  Znacząco wydłużonemu czasowi intensywnej luminescencji w warunkach użytkowania.  Zwiększonej trwałości chemicznej, mechanicznej i odporności na warunki atmosferyczne.  Poprawie jednorodności i stabilności powłok aplikowanych na zróżnicowane podłoża.  Redukcji kosztów eksploatacji infrastruktury poprzez ograniczenie konieczności częstej renowacji oznakowania luminescencyjnego.  Realizacja niniejszego projektu, oparta na wskazanej koncepcji oraz metodyce badawczej, pozwoli uzyskać przełomowe rezultaty technologiczne, znacząco zwiększając konkurencyjność firmy na rynku krajowym oraz europejskim.  Celem niniejszego projektu badawczo-rozwojowego jest opracowanie innowacyjnych farb luminescencyjnych na bazie żywic w układzie dwuskładnikowym oraz wodorozcieńczalnych farb epoksydowych, charakteryzujących się wyższą intensywnością i długotrwałością emisji światła w porównaniu do obecnie dostępnych na rynku rozwiązań. Opracowane farby będą odporne na działanie niekorzystnych warunków środowiskowych, takich jak zmienne temperatury w zakresie od -30°C do +60°C, działanie kwasów, zasad, soli oraz promieniowania UV. Zakłada się, że nowatorskie formulacje wykazywać będą także podwyższone właściwości mechaniczne, w tym odporność na ścieranie, uderzenia udarowe i zarysowania, a trwałość powłok aplikowanych na powierzchniach betonowych wynosić będzie kilka lat.  Projekt zakłada nie tylko udoskonalenie procesów technologicznych produkcji farb, lecz także uzyskanie krajowych i międzynarodowych patentów oraz przeprowadzenie badań certyfikacyjnych. Efektem końcowym będzie wprowadzenie na rynek zaawansowanych materiałów, znajdujących zastosowanie w przemyśle i budownictwie, ze szczególnym uwzględnieniem oznakowania w transporcie morskim i sektorze offshore, przyczyniając się tym samym do poprawy widoczności i bezpieczeństwa. Innowacyjność projektu koncentruje się na zwiększeniu efektywności świetlnej, trwałości materiałów oraz ich ekologiczności.  **PRZEGLĄD LITERATURY:**  **Wprowadzenie:**  Farby i folie luminescencyjne o długim czasie świecenia są materiałami zdolnymi do emitowania światła po uprzednim naświetleniu. Znajdują szerokie zastosowanie w różnych sektorach, takich jak bezpieczeństwo publiczne, przemysł, architektura czy dekoracja.  Głównymi składnikami farb są pigmenty fosforescencyjne zwane Luminoforami. Są to materiały zdolne do emisji światła po uprzednim naświetleniu. Szczególną grupę stanowią luminofory o długotrwałej luminescencji, które znajdują zastosowanie w wielu dziedzinach, m.in. w przemyśle tworzyw sztucznych jako dodatki do żywic. Jednym z najważniejszych przedstawicieli tej grupy jest strontan glinu (SrAl2O4) domieszkowany jonami ziem rzadkich. Luminofor SrA12O4 został uznany za jeden z najważniejszych trwałych materiałów luminescencyjnych ze względu na szerokie widmo wzbudzenia, zakres widma emisji widzialnej, wysoką intensywność luminescencji oraz długi czas trwania poświaty.  Farby luminescencyjne, wykorzystujące właściwości kryształów glinianu strontu, są zdolne do emisji światła dzięki wcześniejszej absorpcji energii świetlnej ze słońca lub lamp ulicznych. Efekt luminescencji może trwać od kilku minut do kilku godzin, w zależności od ilości pochłoniętego światła oraz warunków otoczenia. Badania wykazują, że materiały te mogą zapewnić luminancję powyżej kluczowego progu widoczności (np. 0,32 mcd/m²) przez kilka godzin po naświetleniu, jednak ich wydajność jest silnie zależna od temperatury i poziomu oświetlenia otoczenia.  **Rodzaje luminoforów SrAl2O₄ i ich budowa:**  **SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺**  Właściwości: Emituje intensywne zielone światło (~520 nm) o długotrwałej luminescencji.  Budowa krystaliczna: Monokliniczna struktura z siecią tetraedrów AlO₄ połączonych w trójwymiarową strukturę. Jony strontu (Sr²⁺) wypełniają kanały między tetraedrami. Rola domieszek: Eu²⁺ (europ): jest centrum luminescencyjnym odpowiedzialnym za emisję światła. Dy³⁺ (dysproz): tworzy pułapki elektronowe, wydłużając czas świecenia.  Zaletą tego luminoforu jest*:* Wysoka stabilność chemiczna i termiczna: Materiał jest odporny na działanie wilgoci i wysokich temperatur. Długi czas świecenia: Dzięki głębokim pułapkom tworzonym przez Nd³⁺, czas emisji jest znacznie wydłużony. Nietoksyczność: W porównaniu do siarczków cynku (ZnS), SrAl2O4 nie zawiera szkodliwych składników.  Ekologiczność: Materiał może być aktywowany światłem słonecznym, co zmniejsza zużycie energii.  **Fosfory na bazie siarczków (ZnS:Cu, ZnS:Ag)**  Właściwości: Emitują zielone lub niebieskie światło. Mają krótszy czas świecenia (<1 godzina) w porównaniu do SrAl2O4. Charakteryzują się relatywnie niską stabilnością chemiczną i wrażliwością na wilgoć. Zalety: Tanie w produkcji. Powszechnie stosowane w aplikacjach wymagających krótkotrwałego efektu luminescencji (np. zegarki, wskaźniki). Zastosowania: Farby dekoracyjne, wyświetlacze, wskaźniki awaryjne. Ograniczenia: Niższa intensywność i czas świecenia w porównaniu do aluminianów strontu.  **Fosfory organiczne**  Właściwości: Syntetyzowane z związków organicznych, takich jak perylena czy antracen. Emitują światło w szerokim zakresie barw, zależnie od struktury chemicznej. Czas świecenia jest krótki (sekundy do minut).  Zalety: Łatwość dostosowania barwy emisji. Możliwość użycia w cienkich, elastycznych warstwach.  Zastosowania: Farby do znakowania tekstyliów, urządzeń elektronicznych. Dekoracyjne farby świecące w ciemności. Ograniczenia: Niska odporność na wilgoć i światło słoneczne. Krótkotrwałość świecenia.  **Aluminiany na bazie magnezu (MgAl2O:Mn²⁺)**  Właściwości: Emitują światło zielone lub czerwone. Stabilne chemicznie i termicznie.  Zalety: Trwałość w warunkach zewnętrznych. Dłuższy czas świecenia w porównaniu do fosforów siarczkowych. Zastosowania: Farby na oznakowania drogowe, farby zabezpieczające. Powierzchnie wymagające długiej widoczności. Ograniczenia: Wyższy koszt produkcji w porównaniu do ZnS.  **Krzemiany (Ca2SiO4:Eu²⁺, Dy³⁺)**  Właściwości: Emitują światło zielone lub żółte. Wysoka odporność na wodę i światło UV.  Zalety: Stabilność w warunkach atmosferycznych. Długi czas świecenia (kilka godzin). Zastosowania: Oznakowania bezpieczeństwa, farby przemysłowe. Powierzchnie narażone na trudne warunki środowiskowe. Ograniczenia: Wyższe koszty produkcji.  **Nitki krzemowe i luminofory hybrydowe**  Właściwości: Hybrydy organiczno-nieorganiczne wykorzystujące nanostruktury krzemowe. Emitują światło w różnych barwach w zależności od struktury.  Zalety: Wysoka elastyczność w aplikacjach na cienkich warstwach. Odporność na warunki środowiskowe.  Zastosowania: Zaawansowane farby luminescencyjne do tekstyliów, elastycznych wyświetlaczy.  Ograniczenia: Koszty i skomplikowana produkcja.  **Azotki (CaAlSiN3:Eu²⁺)**  Właściwości: Emitują światło czerwone i pomarańczowe. Odporne na wysokie temperatury i wilgoć.  Zalety: Bardzo stabilne w trudnych warunkach środowiskowych. Mogą być stosowane w farbach na powierzchniach metalowych i ceramicznych. Zastosowania: Farby ochronne, oświetlenie awaryjne.  Ograniczenia: Wysoki koszt i skomplikowana technologia syntezy. Azotki takie jak CaAlSiN₃:Eu²⁺ (azotek glinowo-krzemianowy wapnia dopowany europem) to nowoczesne materiały luminescencyjne o wysokiej wydajności. Zostały szeroko zbadane i stosowane, szczególnie w farbach luminescencyjnych, systemach oświetleniowych i zastosowaniach wymagających odporności na ekstremalne warunki środowiskowe. Charakteryzują się wysoką stabilnością i trwałością sprawiają, że jest dobrym wyborem do zastosowań wymagających odporności na warunki środowiskowe, takich jak farby ochronne i systemy oświetleniowe. Mimo wyższych kosztów syntezy, ich wydajność i trwałość uzasadniają inwestycję w aplikacje przemysłowe i zaawansowane technologie.  **Luminancja i czas emisji światła**  Luminancja farb luminescencyjnych mierzona jest w kandelach na metr kwadratowy (cd/m²) lub milikandelach (mcd/m²) po określonym czasie od naświetlenia. Giuliani i Auteliano wykazali, że pigmenty na bazie glinianu strontu są w stanie utrzymać luminancję powyżej 1 mcd/m² przez 5-6 godzin po ekspozycji na światło słoneczne lub UV, niezależnie od intensywności naświetlenia. Jednak w symulowanych warunkach ruchu drogowego, z krótkotrwałym oświetleniem halogenowym (4-6 lx), nie uzyskano wystarczającej luminescencji do zapewnienia widoczności oznakowania.  **Wpływ środowiska i temperatury**  Botterman i Smet przeanalizowali zależność wydajności farb od temperatury oraz poziomu oświetlenia otoczenia. Stwierdzono, że w niższych temperaturach i przy zmiennym oświetleniu luminescencja utrzymuje się dłużej, choć jej intensywność systematycznie maleje w nocy. Zastosowanie modelu spowolnienia utraty luminescencji wykazało, że ruch uliczny może w niewielkim stopniu przedłużyć czas emisji, lecz nie stanowi wystarczającego źródła doładowania farb.  **Próg percepcji widoczności**  Widoczność oznakowania ocenia się na podstawie progu luminancji niezbędnego do jego zauważenia. Bullough i współautorzy przyjęli wartość 0,01 cd/m² jako minimalny próg dla percepcji w ciemności. W testach laboratoryjnych farby luminescencyjne przekroczyły ten próg w przedziale od 10 minut do 4 godzin, w zależności od wcześniejszego naświetlenia.  **Odległość widoczności**  Model COST 331, opracowany przez Komisję Europejską, stanowi zaawansowane narzędzie do oceny widoczności oznakowania na drodze. Uwzględnia on takie czynniki, jak luminancja oznakowania, szerokość pasów, geometrię drogi oraz wiek kierowcy. Badania wykazały, że farby luminescencyjne mogą znacznie zwiększyć widoczność oznakowania, zwłaszcza w warunkach ograniczonego oświetlenia.  **Testy w warunkach rzeczywistych**  Od 2014 roku w Holandii przeprowadzono pierwsze testy drogowe luminescencyjnego oznakowania. Wyniki pokazały, że kryształy glinianu strontu mogą być efektywnie stosowane w określonych warunkach, choć wymaga to dalszej optymalizacji materiałów pod kątem ich trwałości i wydajności w dynamicznych scenariuszach ruchu drogowego.  **Kluczowe informacje techniczne**  1. **Luminancja i czas ładowania:**  Spadek luminancji jest zgodny z modelem potęgowym, f(x)=axn, gdzie x w minutach, ilustruje zmniejszające się natężenie światła w czasie. Dłuższe czasy ładowania (np. 60 minut) zapewniały znacznie lepszą luminancję w porównaniu z krótszymi czasami ładowania (15 lub 30 minut). Luminancja wyjściowa koreluje dodatnio ze stężeniem SrAl2O4, wzrastając prawie 22-krotnie przy wyższych procentach (do 75%).  2. **Odporność na ścieranie:**  Testy ścieralności wskazują na znikome różnice w trwałości między farbami z dodatkiem SrAl2O4 a standardowymi, przy czym na zużycie wpływają przede wszystkim warunki mokre i suche. Mokre warunki powodowały nieco większe zużycie, ale różnice były minimalne.  3. **Osiągi w warunkach pogodowych:**  Gromadzenie danych w porze monsunowej wykazało znaczną zmienność absorpcji światła w zależności od dostępności światła słonecznego. Pochmurne dni zmniejszały wydajność ładowania, podkreślając zależność od warunków środowiskowych.  Oprócz pigmentów, do farb luminescencyjnych można dodać specjalne dodatki poprawiające widoczność, zwłaszcza w dzień. Najważniejsze z nich to:  • Mikrokulki odblaskowe (szklane) – drobne szklane kuleczki pełniące funkcję pigmentu odblaskowego. Po naniesieniu na powierzchnię farby sprawiają, że staje się ona odblaskowa, tj. odbija światło z powrotem w kierunku jego źródła . Działanie to jest szczególnie przydatne w nocy przy oświetleniu światłami (np. reflektory samochodów): kulki działają jak maleńkie reflektory, poprawiając widoczność oznaczeń drogowych, znaków lub elementów bezpieczeństwa. W dzień drobinki szkła mogą dawać delikatny połysk w słońcu, ale ich główną rolą jest retrorefleksja nocna. Aby efekt odblaskowy był skuteczny, kulki muszą wystawać częściowo ponad powierzchnię farby – tylko wtedy potrafią złapać światło i odbić je w stronę źródła. Kulki całkowicie zatopione w farbie nie działają, dlatego istotny jest sposób aplikacji (o czym niżej) .  Badania dotyczące wielkości cząstek w funkcji długości i jasności świecenia.  • Rozjaśniacze optyczne (obiektywowe) – to związki chemiczne (np. pochodne stilbenu) dodawane czasem do powłok, które pochłaniają UV i emitują światło niebieskie, powodując że białe lub jasne powierzchnie wydają się „bielsze” i jaśniejsze . W farbie luminescencyjnej rozjaśniacz optyczny mógłby minimalnie poprawić jasność powłoki w dzień (zwłaszcza białej podkładowej warstwy), jednak częściej stosuje się je w detergentach, papierze itp. W kontekście farb drogowych czy sygnalizacyjnych bardziej efektywne są pigmenty fluorescencyjne omawiane wyżej, które już spełniają rolę konwersji UV na światło widzialne. Niemniej rozjaśniacze mogą wspomóc efekt, nadając bieli „niebieskawy” odcień i maskując zażółcenie powłoki z czasem . Trzeba uważać, by nie przesadzić z ich ilością (nadmiar może powodować nienaturalny odcień, tzw. efekt zielonkawego połysku) .  • Barwniki i tonery koloryzujące luminofor – alternatywnie do dodawania osobnego pigmentu fluorescencyjnego, producenci oferują pigmenty luminescencyjne barwione (tinted phosphorescent pigments). Są to cząstki luminoforu powleczone cienką warstwą kolorowego barwnika, dzięki czemu pigment ma określoną barwę w świetle dziennym (np. niebieską, czerwoną) zamiast standardowej żółtawo-zielonej. Takie pigmenty zapewniają lepszy wygląd farby w dzień bez konieczności mieszania dwóch różnych proszków. Jednak barwnik na powierzchni pigmentu nieco redukuje intensywność świecenia (pochłania część światła przy emisji). Dlatego wybiera się je, gdy priorytetem jest estetyka dzienna, a nadal wymagana jest luminescencja nocna – kompromis między jasnością świecenia a kolorem w dzień.  • Dodatki poprawiające kontrast – np. drobne czarne lub ciemne drobinki dodawane w niewielkiej ilości, aby zwiększyć kontrast widzenia w dzień. Ten zabieg jest rzadko stosowany (bo ciemne cząstki mogą popsuć jasność w nocy), ale bywa użyteczny w przypadku znaków, gdzie tło jest fluorescencyjne żółte, a drobne czarne punkciki czynią je optycznie „bardziej matowym” i widocznym na jasnym niebie. Zazwyczaj jednak efekt ten osiąga się przez właściwy dobór koloru farby względem otoczenia, a nie przez dodatek. Być może dodatek sadzy (niewielkie ilości)  Podsumowując, najskuteczniejszym dodatkiem dziennym są mikrokulki odblaskowe i pigmenty fluorescencyjne. Dzięki nim farba jest widoczna zarówno w pełnym słońcu (jaskrawy kolor, odbłysk światła), jak i w nocy przy oświetleniu (odbicie światła reflektorów). Rozjaśniacze i inne dodatki pełnią rolę uzupełniającą, jeśli zachodzi taka potrzeba.  Technologia farb luminescencyjnych rozwija się dynamicznie, koncentrując się na poprawie intensywności i długości świecenia, poszerzeniu gamy kolorystycznej oraz zwiększeniu bezpieczeństwa i ekologiczności produktów. Do najważniejszych trendów należą:  • Nowe pigmenty o lepszych parametrach – Tradycyjne pigmenty luminescencyjne (np. siarczek cynku domieszkowany miedzią) są zastępowane przez nowoczesne pigmenty na bazie luminoforów ziem rzadkich, jak aluminian strontu aktywowany europem, który zapewnia wielokrotnie dłuższy i jaśniejszy efekt świecenia (do kilkunastu godzin). Rozwijane są także pigmenty fosforyzujące emitujące różne kolory światła (nie tylko klasyczną zieleń czy niebieski), choć np. czerwone czy fioletowe pigmenty nadal mają słabszą luminescencję.  • Formulacje przyjazne środowisku – Producenci kładą nacisk na farby nietoksyczne, bezpieczne dla użytkownika i środowiska, spełniające rygorystyczne normy (np. REACH, RoHS). Eliminowane są substancje szkodliwe (historycznie farby fluorescencyjne mogły zawierać np. związki ołowiu lub kadmu w pigmentach – dziś są one zastępowane bezpieczniejszymi odpowiednikami). Ponadto rozwijane są formulacje wodne farb świecących (zamiast rozpuszczalnikowych), redukujące emisję LZO i ułatwiające aplikację wewnątrz pomieszczeń.  • Integracja ze “smart materials” – Coraz częściej farby luminescencyjne łączy się z innymi inteligentnymi materiałami, tworząc hybrydowe rozwiązania. Przykładem są farby drogowe, które oprócz pigmentów fotoluminescencyjnych zawierają także elementy odblaskowe (mikrokulki szklane) – dzięki temu oznakowanie jest widoczne zarówno w świetle reflektorów (odblask), jak i w całkowitej ciemności po naświetleniu (luminescencja). Takie podejście podnosi bezpieczeństwo na drogach niezależnie od warunków oświetlenia. Inny przykład to farby fluorescencyjno-fosforyzujące, które w obecności UV intensywnie fluorescencyjnie świecą, a po jego zaniku wciąż fosforyzują przez pewien czas.  • Farby elektroluminescencyjne – Innowacją ostatnich lat są powłoki, które emitują światło pod wpływem prądu elektrycznego. Rozwiązania takie jak LumiLor (opracowane przez firmę Darkside Scientific) pozwalają zamienić pomalowaną powierzchnię w aktywne źródło światła o grubości zaledwie kilku mikrometrów. Choć na razie to nisza (wykorzystywana np. w efektach specjalnych w motoryzacji i rozrywce), rynek tych rozwiązań rośnie – Darkside Scientific odnotowała ~12% wzrostu przychodów w 2023 r. (do 2,5 mln USD) dzięki partnerstwom w branży rozrywkowej i wzornictwie przemysłowym. Farby elektroluminescencyjne stanowią przykład „hybrydy” farby i elektroniki, poszerzając definicję farb luminescencyjnych.  • Zastosowanie nanotechnologii – Trwają prace badawcze nad luminescencyjnymi nanocząstkami (np. kropkami kwantowymi, nanofosforami), które potencjalnie mogą znaleźć zastosowanie w farbach, oferując nowe efekty (np. emisja w ściśle określonych długościach fali, wyższa efektywność). Na rynku pojawiają się już specjalistyczne farby z dodatkiem nanomateriałów, np. farby fotokatalityczno-luminescencyjne poprawiające jakość powietrza i jednocześnie świecące w ciemności (rozwiązania typu 2 w 1). Choć to wczesny etap, wpisuje się w trend hybrydyzacji funkcji farb.  Podsumowując, innowacje w sektorze koncentrują się na wydłużeniu czasu świecenia, zwiększeniu jasności, poszerzeniu zastosowań (dzięki hybrydom z innymi technologiami) oraz na zrównoważonym rozwoju produktów. Te usprawnienia poszerzają potencjalne obszary użycia farb luminescencyjnych i wspierają wzrost popytu.  **W związku z tym, iż projekt obejmować będzie dwa obszary badań tj.: formulację składu farby oraz kapsułkowanie luminoforów, przegląd literatury zostanie przedstawiony w tych dwóch obszarach.**  **Analiza Literatury:** Modyfikacja Luminoforów SrAl₂O₄:Eu,Dy z Wykorzystaniem Poliuretanu, Modyfikatora Optycznego i Mikrocząstek TiO₂:  **I. Wprowadzenie**  Celem niniejszego raportu jest analiza literatury naukowej w celu zidentyfikowania publikacji zawierającej recepturę modyfikacji luminoforu SrAl₂O₄:Eu,Dy z wykorzystaniem komponentów dostępnych na rynku a wybranych przez wnioskodawcę jako potencjalnie najlepszych mających korzystny stosunek jakości do ceny.  Luminofor SrAl₂O₄:Eu,Dy jest szeroko znanym materiałem długotrwałym wykazującym fosforescencję, znajdującym zastosowanie w wielu dziedzinach ze względu na jego wysoką intensywność luminescencji i długi czas poświaty. Materiał ten emituje charakterystyczne zielone światło o długości fali około 520 nm, co jest związane z przejściami elektronowymi jonów Eu²⁺. Dodatkowo, domieszkowanie jonami Dy³⁺ odgrywa kluczową rolę w tworzeniu pułapek elektronowych, co znacząco wydłuża czas trwania poświaty. Synteza SrAl₂O₄:Eu,Dy może być realizowana różnymi metodami, w tym metodą spalania czy reakcjami w fazie stałej. Powszechne zainteresowanie badawcze tym luminoforem sugeruje znaczący potencjał w zakresie poszukiwania literatury dotyczącej jego modyfikacji. Różnorodne aplikacje tego materiału podkreślają znaczenie dostosowywania jego właściwości poprzez modyfikacje do specyficznych zastosowań.  Modyfikacja powierzchni luminoforów jest często niezbędna w celu ich integracji z różnymi matrycami, takimi jak polimery. Pozwala to na poprawę dyspersji, stabilności i ogólnej wydajności materiału kompozytowego. Wyzwaniami związanymi z bezpośrednim zastosowaniem niemodyfikowanego SrAl₂O₄:Eu,Dy są między innymi hydroliza i aglomeracja, które mogą ograniczać jego aplikacje. W literaturze opisano różne techniki modyfikacji, takie jak powlekanie SiO₂ lub TiO₂, w celu zwiększenia odporności na wodę lub poprawy właściwości luminescencyjnych. Problemy związane z integracją czystego SrAl₂O₄:Eu,Dy z matrycami bezpośrednio uzasadniają zainteresowanie użytkownika recepturą modyfikacji. Właściwości luminoforu, takie jak intensywność i czas poświaty, mogą być znacząco zmienione poprzez modyfikacje powierzchni, co otwiera możliwości dla nowych zastosowań.  **II. Analiza Dostarczonej Literatury**  W jednej z publikacji (9) dokonano oceny wydajności luminoforu **SrAl₂O₄:Eu,Dy** w warunkach zewnętrznych, analizując wpływ temperatury oraz natężenia oświetlenia. Autorzy wskazali na problemy związane z jego zastosowaniem w trudnych środowiskach, w tym niewystarczającą emisję światła w końcowej fazie nocy. Zasugerowali również, że optymalizacja integracji luminoforu z odpowiednią matrycą oraz zastosowanie modyfikatorów mogłyby zniwelować te ograniczenia.  Publikacja (11) opisywała syntezę SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺ oraz jego integrację z matrycą **PDMS** do zastosowań antyfałszerskich. W trakcie syntezy wykorzystano surfaktanty, takie jak octan etylu, PVA i PEG, celem kontroli morfologii cząstek. Choć nie użyto poliuretanu ani TiO₂, praca potwierdziła możliwość zastosowania polimerowych matryc z luminoforem oraz wskazała na znaczenie surfaktantów, co ma bezpośrednie przełożenie na komponenty analizowane w niniejszej pracy (Tween 80, Span 20).  Publikacja (2) przedstawiła ogólną charakterystykę właściwości SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺ oraz jego mechanizmu długotrwałej fosforescencji. Mimo że nie zawarto szczegółów dotyczących modyfikacji, podkreślono znaczenie opracowywania nowych strategii celem poprawy stabilności i emisji luminoforu w kontekście różnych zastosowań.  Autorzy przeglądu (33) omówili mechanizmy syntezy i modyfikacji nanocząstek SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺ w aplikacjach biomedycznych. Wymienili metody takie jak powlekanie, domieszkowanie, wymiana ligandów oraz funkcjonalizacja powierzchni. Choć nie analizowano poliuretanu, wspomniano o zastosowaniu TiO₂ w kontekście terapii fotodynamicznej, co potwierdza jego istotność w systemach wymagających zwiększonej efektywności luminescencji.  W innym opracowaniu (10) SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺ pełnił rolę luminoforu referencyjnego w badaniach nad białymi diodami LED. Publikacja nie zawierała danych istotnych dla modyfikacji, ale podkreśliła ugruntowaną pozycję tego materiału w technologii luminescencyjnej.  Publikacja (44) dostarczyła przekonujących dowodów na zastosowanie poliuretanu jako matrycy dla amino funkcjonalizowane go SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺. Uzyskano lepszą kompatybilność oraz korzystniejsze właściwości mechaniczne w porównaniu do kompozytów zawierających niefunkcjonalizowany luminofor. Wskazano również na pozytywny wpływ TiO₂ w matrycy PMMA na intensywność emisji, co może mieć analogiczne zastosowanie w matrycach poliuretanowych.  W pracy (6) opisano proces powlekania luminoforu SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺ powłoką TiO₂ metodą zol-żel, uzyskując długotrwałe świecenie i zwiększoną odporność na warunki środowiskowe. Publikacja zawierała szczegółowe informacje o użyciu TEOS i charakterystyce materiału, co czyni ją wartościowym źródłem dla projektowania systemów poliuretanowych z udziałem mikrocząstek TiO₂.  Równie istotna była publikacja (8), w której przedstawiono enkapsulację luminoforu w powłoce TiO₂–SiO₂, uzyskując poprawę odporności na wodę oraz intensywności poświaty. Opisana metoda precypitacji, mimo użycia nanocząstek, sugeruje potencjalną adaptację do mikrocząstek TiO₂ w układach użytkownika.  Autorzy kolejnego badania (29) zaprezentowali syntezę aminofunkcjonalizowanego SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺ z użyciem KH550 i jego integrację z matrycą poliuretanową poprzez wiązania mocznikowe. Uzyskano wyraźną poprawę właściwości mechanicznych i stabilności. Wyniki te stanowią bezpośrednie potwierdzenie, że funkcjonalizacja luminoforu jest kluczowa dla skutecznej integracji z systemami opartymi na Covestro 1220.  W dalszych badaniach (38, 39) scharakteryzowano właściwości surfaktantów niejonowych Tween 80 i Span 20, które pełnią funkcje dyspergujące i emulgujące. Wskazano, że mogą one poprawiać zwilżalność i jednorodność mieszanin zawierających zarówno luminofor, jak i mikrocząstki TiO₂ w matrycach poliuretanowych.  Opis Covestro 3900 (34) jako niskolepkiej żywicy poliizocyjanianowej bazującej na HDI potwierdził jego funkcję jako utwardzacza w systemach powłokowych. Podano również kompatybilność z rozpuszczalnikami takimi jak octan etylu oraz warunki wymagane dla zachowania odpowiedniej zawartości substancji stałych. Informacje te są kluczowe przy projektowaniu układów z udziałem Covestro 1220 jako składnika poliolowego.  Publikacje z zakresu chemii poliuretanów (44–46) dostarczyły wiedzy o mechanizmach sieciowania i reakcji izocyjanianów z poliolami. Wskazano również na rolę katalizatorów oraz prepolimerów, co może mieć zastosowanie w interpretacji wymagań formulacyjnych użytkownika (np. potrzeby dodatkowego inicjatora). **Dyskusja wyników** Analiza literaturowa jednoznacznie potwierdza, że luminofor **SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺** znajduje szerokie zastosowanie w systemach luminescencyjnych, jednak jego ograniczenia – w tym słaba odporność na wilgoć, hydroliza oraz malejąca emisja w warunkach nocnych – uzasadniają konieczność jego dalszej modyfikacji i enkapsulacji w funkcjonalnych matrycach.  Wyniki badań wskazują, że integracja luminoforu z matrycą **poliuretanową**, szczególnie przy użyciu funkcjonalizacji powierzchni (np. z wykorzystaniem KH550), znacząco poprawia kompatybilność materiałów, ich stabilność chemiczną oraz właściwości mechaniczne (29, 44). Chemiczne wiązanie pomiędzy luminoforem a segmentami matrycy PU, zwłaszcza poprzez reakcje uretanowe lub mocznikowe, prowadzi do powstania trwałej struktury kompozytowej, odpornej na degradację środowiskową.  Obecność **TiO₂** jako modyfikatora została szeroko udokumentowana w kontekście poprawy jasności emisji oraz odporności na wodę. W publikacjach wykorzystujących metody zol-żel i precypitacji (Autorzy 6, 8), zastosowanie TiO₂ w formie powłoki skutkowało poprawą parametrów fotofizycznych oraz zwiększoną odpornością chemiczną luminoforu. Choć w badaniach stosowano nanocząstki TiO₂, przewiduje się, że użycie **mikrocząstek (0,2–0,5 μm)** – jak zaproponowano w recepturze użytkownika – również umożliwi rozpraszanie światła i poprawę dyfuzji optycznej, co zwiększy efektywność emisji materiału luminescencyjnego.  Ważną rolę w zapewnieniu jednorodności kompozytu odgrywają **surfaktanty** Tween 80 i Span 20. Ich obecność sprzyja dyspersji luminoforu oraz TiO₂ w matrycy poliuretanowej, zapobiegając aglomeracji cząstek i zapewniając jednorodną strukturę materiału. Jak wynika z literatury (Autorzy 38, 39), dobór surfaktantów o różnych wartościach HLB może być strategiczny – Tween 80 (bardziej hydrofilowy) i Span 20 (bardziej lipofilowy) razem zapewniają stabilność międzyfazową w środowiskach o mieszanym charakterze polarności.  Zastosowanie systemu **poliuretanowego Covestro**, w szczególności połączenia **Covestro 1220** (poliol) z **Covestro 3900** (poliizocyjanian), znajduje solidne uzasadnienie chemiczne. Covestro 3900, jako alifatyczny utwardzacz na bazie HDI, prowadzi do sieciowania układu, zapewniając wysoką odporność powłoki na promieniowanie UV i warunki atmosferyczne (34, 43). Ponadto, potencjalne drugorzędne właściwości optyczne wynikające z obecności grup alifatycznych mogą wpłynąć na przezroczystość lub barwę końcowego kompozytu – co może być istotne dla aplikacji wizualnych.  Ciekawą obserwację stanowi również wpływ **rozpuszczalników** na strukturę materiału. Zgodnie z analizą (35), zastosowanie **n-butanolu** może być akceptowalne, o ile nie wpłynie negatywnie na stabilność chemiczną Covestro 3900. Niezgodność z rozpuszczalnikami alifatycznymi została podkreślona, co sugeruje potrzebę dokładnej weryfikacji mieszalności i rozpuszczalności przed etapem formowania powłok.  Wreszcie, obecność **wody dejonizowanej** w systemie nie została w pełni wyjaśniona. Może ona pełnić rolę wstępnego medium do przygotowania zawiesin lub być związana z ewentualnym procesem aktywacji lub modyfikacji luminoforu i TiO₂. Jednak jej obecność w układzie głównie organicznym powinna być kontrolowana, aby nie wprowadzać reakcji ubocznych, szczególnie z izocyjanianami. **Wnioski z dyskusji**  1. **Funkcjonalizacja luminoforu** z użyciem grup aminowych znacząco poprawia kompatybilność z poliuretanem i powinna być uznana za kluczowy krok w recepturze. 2. **Mikrocząstki TiO₂** mogą pełnić rolę optycznych modyfikatorów rozpraszających światło i zwiększających jasność emisji, mimo że dotychczasowe badania koncentrowały się na ich nanowymiarowych formach. 3. **Surfactanty Tween 80 i Span 20** mają istotne znaczenie dla zapewnienia jednorodności mieszaniny i stabilności dyspersji. 4. **System PU Covestro 1220 + 3900** stanowi odpowiednią bazę do utworzenia trwałej i odpornej matrycy, o ile zostanie zapewniona kompatybilność rozpuszczalnika i utrzymany właściwy stosunek składników. 5. **Zastosowanie wody dejonizowanej** wymaga dalszej walidacji, zwłaszcza jeśli system zawiera wrażliwe izocyjaniany.   **Spis źródeł:**  6. Self-Luminous Wood Coatings with Carbon Dots/TiO2 Grafted., https://www.mdpi.com/2073-4360/15/9/2077  8. The Study on Titanium Dioxide-Silica Binary Mixture Coated, https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/30737638/  9. Persistent phosphor SrAl₂O₄:Eu,Dy in outdoor conditions: saved by the trap distribution - PubMed, https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/26367687/  10. phosphor-free white leds: Topics by Science.gov, https://www.science.gov/topicpages/p/phosphor-free+white+leds  11. Enhanced Fluorescence Characteristics of SrAl2O4: Eu2+, Dy3+ Phosphor by Co-Doping Gd3+ and Anti-Counterfeiting Application - MDPI, , https://www.mdpi.com/2079-4991/13/14/2034  2. Modification on luminescent properties of SrAl2O4:Eu,Dy phosphor by Yb ions doping, http://nathan.instras.com/ResearchProposalDB/doc-236.pdf  29. Sunlight-activated long persistent luminescent polyurethane, https://www.researchgate.net/publication/305110706\_Sunlight-activated\_long\_persistent\_luminescent\_polyurethane\_incorporated\_with\_amino-functionalized\_SrAl\_2\_O\_4\_Eu\_2\_Dy\_3\_phosphors  29. Sunlight-activated long persistent luminescent polyurethane, https://www.researchgate.net/publication/305110706\_Sunlight-activated\_long\_persistent\_luminescent\_polyurethane\_incorporated\_with\_amino-functionalized\_SrAl\_2\_O\_4\_Eu\_2\_Dy\_3\_phosphors  33. A pioneer in alternative raw materials - Covestro, https://www.covestro.com/press/covestro---a-pioneer-in-alternative-raw-materials/  34. Desmodur® ultra N 3900 - Covestro Solution Center, https://solutions.covestro.com/en/products/desmodur/desmodur-ultra-n-3900\_86606828-23132848  38. Effect of Surfactant Formula on the Film Forming Capacity, Wettability, and Preservation Properties of Electrically Sprayed Sodium Alginate Coats, https://pmc.ncbi.nlm.nih.gov/articles/PMC10252690/  39. Tween 80 and Tween 20 Biocompatible Surfactants for Creating Percoll Density Gradients with Polyethylene Microspheres - Cospheric, https://www.cospheric.com/Tween80\_Surfactant\_density\_gradients.htm  44. Effect of crosslinking on properties of polyurethane elastomers | Request PDF, https://www.researchgate.net/publication/230199832\_Effect\_of\_crosslinking\_on\_properties\_of\_polyurethane\_elastomers  44. Effect of crosslinking on properties of polyurethane elastomers | Request PDF, https://www.researchgate.net/publication/230199832\_Effect\_of\_crosslinking\_on\_properties\_of\_polyurethane\_elastomers  45. Polymerization Reactions and Modifications of Polymers by Ionizing Radiation - PMC, https://pmc.ncbi.nlm.nih.gov/articles/PMC7760743/  46. CN101633629A - Polyurethane cross-linking agent and application thereof for preparing cross-linked aquagel - Google Patents, , <https://patents.google.com/patent/CN101633629A/en>  **Wprowadzenie- formulacja farb**  Rozwój farb fotoluminescencyjnych opartych na żywicach poliuretanowych zyskuje coraz większe znaczenie w obszarach takich jak bezpieczeństwo, dekoracja, inżynieria materiałowa oraz aplikacje specjalistyczne (np. oznaczenia dróg ewakuacyjnych). Celem niniejszego przeglądu jest uporządkowanie dostępnej literatury pod kątem formulacji jedno- i dwuskładnikowych farb poliuretanowych, ich komponentów, właściwości fizykochemicznych oraz potencjału luminescencyjnego. Zwrócono szczególną uwagę na rolę żywic poliuretanowych jako matrycy dla pigmentów fluorescencyjnych i fosforyzujących.  2. Farby poliuretanowe – skład i funkcjonalność  Artykuł Luo Cheng i Wang Zeji przedstawia klasyczną formulację farby poliuretanowej, skupiając się na jej dwuskładnikowej strukturze zawierającej żywicę alkidową i środki utwardzające. Choć praca ta nie odnosi się bezpośrednio do materiałów fotoluminescencyjnych, ważne jest jej podkreślenie w kontekście właściwości takich jak odporność na żółknięcie i hydrofobowość [Luo Cheng, Wang Zeji].  3. Formulacje z pigmentami luminescencyjnymi  Praca Ma Xiangyu i Wang Xinzheng omawia farbę poliuretanową zawierającą do 65% proszku fluorescencyjnego w obu komponentach (A i B). Preparat ten wykazuje wysoką odporność chemiczną oraz długotrwałą luminescencję, co dowodzi skuteczności żywic PU w takich aplikacjach [Ma Xiangyu, Wang Xinzheng].  Zbliżone podejście prezentuje Guo Jun i in., opisując dwuskładnikowy, bezrozpuszczalnikowy materiał fluorescencyjny. Autorzy wskazują na długą emisję, silną przyczepność i odporność na działanie czynników chemicznych oraz atmosferycznych [Guo Jun et al.].  4. Innowacyjne podejścia do katalizy i polimeryzacji  Zhao Ligang i współautorzy przedstawili system poliuretanowy aktywowany promieniowaniem UV, oparty na fotousuwalnych heterocyklach azotowych. Uwalniane aminy przyspieszają utwardzanie, co może zrewolucjonizować produkcję farb fotoluminescencyjnych [Zhao Ligang et al.].  Z kolei Zhang Xingyuan i in. wprowadzają system oparty na chromoforach w kwasie polimlekowym, osiągając jednocześnie fluorescencję i fosforescencję w wodnej matrycy PU [Zhang Xingyuan et al.].  5. Kompozyty i folie luminescencyjne  Badania Wu Yongyu wskazują na możliwość otrzymania luminescencyjnej folii na bazie wodnych żywic PU, łącząc właściwości optyczne z wodoodpornością i przepuszczalnością gazu [Wu Yongyu].  Podobnie Jung Mun Gyun et al. zaprezentowali technologię tworzenia wysoko widocznych folii fluorescencyjnych z użyciem poliuretanu, choć nie w kontekście klasycznych farb [Jung Mun Gyun et al.].  6. Barwniki i pigmenty fotoluminescencyjne  Chung i współautorzy przedstawili poliuretanowe kopolimery z barwnikami fotoluminescencyjnymi, podkreślając zależność między ich zawartością a właściwościami mechanicznymi i optycznymi [Yong-Chan Chung et al.].  Z kolei Wang Tao et al. zaprezentowali dwuemisyjne poliuretany wodne wykorzystujące bromowane pochodne naftalimidu. Umożliwiają one fluorescencję i fosforescencję w temperaturze pokojowej [Tao Wang et al.].  7. Nowe kompozycje i właściwości mechaniczne  Badania Kim Jae Ho i in. dotyczące kompozytów termoplastycznych PU z nieorganicznymi pigmentami ukazują znaczenie odpowiedniego stosunku NCO:OH oraz twardości Shore’a dla uzyskania widoczności nocnej [Kim Jae Ho et al.].  Jiang Siyang i zespół opracowali system poliuretanowy zdolny do opóźnionej fluorescencji i fosforescencji – idealny do zaawansowanego szyfrowania lub oznaczeń [Jiang Siyang et al.].  8. Aspekty technologiczne i modyfikacje żywic  Szereg publikacji, jak np. Duck Edward William, Kametani Hideaki czy Gilles Eisele, choć nie opisuje stricte farb luminescencyjnych, ukazuje potencjał poliuretanów jako nośników funkcjonalnych dodatków luminescencyjnych, dzięki elastyczności strukturalnej i chemicznej [Duck Edward William; Kametani Hideaki; Gilles Eisele].  9. Ograniczenia i przyszłe kierunki  Pomimo bogatego zasobu wiedzy, wiele badań koncentruje się głównie na właściwościach mechanicznych i odporności żywic PU, pomijając bezpośredni wpływ utwardzaczy i katalizatorów na właściwości luminescencyjne. Prace takie jak te autorstwa Gras Rainera i Rosen Richarda wskazują na potrzebę pogłębionych badań w tym zakresie [Gras Rainer; Richard Rosen].  **10. Podsumowanie i wnioski**  Literatura jednoznacznie potwierdza, że żywice poliuretanowe stanowią solidną podstawę do produkcji farb fotoluminescencyjnych. Ich kompatybilność z pigmentami fluorescencyjnymi i fosforyzującymi, odporność na czynniki zewnętrzne, a także możliwość modyfikacji chemicznej umożliwiają szerokie zastosowanie w nowoczesnych powłokach. Wyzwania badawcze dotyczą głównie efektywnego włączania dodatków luminescencyjnych, kontroli utwardzania oraz optymalizacji właściwości końcowych takich jak trwałość i intensywność świecenia.  Zaleca się pogłębienie badań nad wpływem katalizatorów, struktury molekularnej żywic i proporcji składników w systemach jedno- i dwuskładnikowych. Równocześnie, nowatorskie podejścia takie jak aktywacja UV, włączenie barwników halogenowych czy tworzenie kompozytów termoplastycznych, stanowią obiecujące kierunki przyszłych prac nad udoskonaleniem farb fotoluminescencyjnych.  Spis literatury:  1. Luo Cheng, Wang Zeji. Two-component polyurethane paint and preparation method thereof.  2. Ma Xiangyu, Wang Xinzheng. Polyurethane illuminating coating.  3. Du Chuanqin, Liu Qiang, Li Ming. Bicomponent solvent-free polyurethane paint for ultraviolet protection outdoors.  4. Wu Yongyu. Luminescent polyurethane film and preparation method thereof.  5. Kim Jae Ho, Im Wan Bin, Kim Seong Kil. Luminous composite materials with thermoplastic polyurethane elastomer and a method thereof.  6. Zhao Ligang, Enrique Del Rio Nieto, Francisco Vera Saz. Two-component polyurethane composition comprising a latent catalyst.  7. Duck Edward William. Improvements in or relating to polyurethane resins.  8. Kametani Hideaki, Mizuguchi Takafumi, Motohashi Hayato. Photosensitive polyurethane compound and method.  9. Jung Mun Gyun, Byen Dong Byeong, Lee Yeong Ho. High-visible fluorescent/axis-lighting polyurethane film.  10. Gilles Eisele, Denis Eugene, Gilles Catherin. A polyurethane resin and coating composition.  11. Zhang Xingyuan, Huang Xiaowen, Rong Jiameng. Dual luminous water-based polyurethane paint.  12. Guo Jun, Zhu Qingjian, Tu Tianci. Two-component solvent-free polyurethane fluorescent coating material.  13. Yong-Chan Chung, Kiseok Yang, Jae Won Choi. Characterisation of polyurethane copolymers grafted with photoluminescent dyes. Coloration Technology.  14. Tao Wang, Xingyuan Zhang, Yipeng Deng. Dual-Emissive Waterborne Polyurethanes from Naphthalimide Derivative.  15. Qi Lu, Xiaohua Liu, Zheng Lu. Synthesis of polyurethane-based self-luminous pavement coatings.  16. Siyang Jiang, D. Guo, Jinzheng Chen. Multicolor Afterglow in a UV-Cured Polyurethane Matrix.  17. Phillips Leslie Nathan. Improvements in or relating to polyurethane compositions.  18. Vesela Stoycheva, Burkhard Staabs. Polyurethane resins and method for their production.  19. Gras Rainer Dipl Chem Dr. Light-resistant, cold-curing two-component polyurethane paint.  20. Richard Rosen, Bernard Jean-Marie, Shiming Wo. Improved color stability of isocyanates.  21. Syuhei Numata, Masanori Ohiwa, Toshihiro Maekawa. A two component polyurethane coating.  22. Zixin Li, Jianwei Meng, Lei Wang. Preparation and Properties of Self-healing Luminescent Polyurethane Elastomer.  W związku z tym, iż publikacji na temat formulacji farb oraz luminoforów w ostatnich latach jest bardzo dużo i trudno uchwycić jeden kierunek badań, w dalszej części skupimy się tylko na zastosowaniu farb fotoluminescencyjnych i antykorozyjnych w środowisku morskim i offshore.  Współczesne badania nad farbami stosowanymi w środowisku morskim i offshore skupiają się na poprawie właściwości antykorozyjnych oraz zwiększeniu widoczności i bezpieczeństwa poprzez zastosowanie materiałów fotoluminescencyjnych. Farby fotoluminescencyjne, jak przedstawiono w rozwiązaniu Jonesa, opierają się na materiałach pasywnie ładujących się światłem, które emitują światło w ciemności, co poprawia widoczność wyposażenia w warunkach słabego oświetlenia – szczególnie istotne w operacjach morskich i na platformach wiertniczych (Jones, 2006). Równolegle, znaczne postępy odnotowano w rozwoju farb antykorozyjnych, takich jak epoksydowe podkłady z dużą zawartością cynku, farby z płatkami szkła czy powłoki z natryskiwanego aluminium i cynku, które skutecznie chronią struktury stalowe w agresywnym środowisku morskim (Han, 2010). Dodatkowo, refleksyjne farby antykorozyjne, takie jak opracowane przez Zhanga, łączą odporność chemiczną z możliwością odbijania światła, co poprawia bezpieczeństwo nawigacyjne statków (Zhang, 2015). Z kolei zaawansowane kompozycje farb morskich uwzględniające polimery hydrofobowe i związki antyporostowe oferują dodatkową ochronę przed degradacją biologiczną i chemiczną (Gillard et al., 2001). Wspólnym wnioskiem z badań jest konieczność uwzględnienia odmiennych warunków eksploatacyjnych dla statków i struktur offshore, co wymaga dostosowania składu i sposobu aplikacji powłok (Marine Coatings, 2022). Integracja właściwości fotoluminescencyjnych z trwałością antykorozyjną może w przyszłości stanowić kluczowy kierunek innowacji w farbach morskich.  Powłoki fotoluminescencyjne w warunkach morskich  •Qi et al. (2009) badali właściwości luminescencyjne długopoświatowych powłok zmodyfikowanych nano-TiO₂ w wodzie morskiej. Zidentyfikowano, że powłoki na bazie żywic fluorowęglowych wykazują lepszą trwałość i luminescencję niż te na bazie akrylowej. [Yu-hong Qi, Zhan-ping Zhang, Hui Gao, 2009, doi: 10.1117/12.840802]  •Hao et al. (2023) skupili się na wpływie warunków oświetleniowych na działanie wodoodpornych powłok na bazie luminoforów z efektem long-afterglow. Powłoki te nie tylko poprawiają widoczność, ale również ograniczają przyleganie organizmów morskich dzięki działaniu antybakteryjnemu. [Sinan Hao et al., 2023, doi: 10.3390/polym15193873]  Materiały fosforescencyjne o przedłużonym działaniu  •Liu Ying (2001) przedstawiła długotrwałe fosforyzujące materiały takie jak gliniany strontu domieszkowane europem i dysprozem jako idealne do trudnych warunków morskich. [Liu Ying, 2001, Chinese Journal of Inorganic Chemistry]  •Chen et al. (2024) opracowali hydrożele inspirowane rybami głębinowymi, które wykazują długowieczną fosforescencję w temperaturze pokojowej nawet pod wodą. [Panyi Chen et al., 2024, doi: 10.1002/adfm.202416430]  Kompozycje farb i mechanizmy działania  •Danaee et al. (2018) przeprowadzili badania nad farbami z glinianem strontu, wykazując ich skuteczność i trwałość jako powłoki luminescencyjne. Choć kontekst to uprawa mikroalg, ich stabilność i jasność mają znaczenie również w warunkach morskich. [Soroosh Danaee et al., 2018, doi: 10.1007/S11814-018-0009-9]  •Wang et al. (2007) omówili zastosowanie czystych pigmentów glinianowych w powłokach tuszowych i lakierniczych. Ich stabilność chemiczna wskazuje na przydatność w środowisku morskim. [Toru Mizukami, 2008, patent JP2008321473]  Zastosowania i potencjalne innowacje  •Goedel (1999) opracował luminofor oparty na MA₁₂O₄ z aktywatorami Eu²⁺, który może świecić przez ponad 420 minut przy luminancji ≥0.3 mcd/m² – parametry idealne dla zastosowań bezpieczeństwa na morzu. [John R. Goedel, 1999, patent US5952039]  •Peter Kollmer (1981) opisał pierwsze zastosowania siarczku cynku w połączeniu z żywicą akrylową jako funkcjonalną farbę fosforescencyjną – technologia wciąż rozwijana i modyfikowana w nowszych zastosowaniach morskich. [Peter Kollmer, 1981, patent DE2934492]  Chociaż postępy w farbach fotoluminescencyjnych do zastosowań morskich są obiecujące, nadal istnieje potrzeba ciągłych badań w celu rozwiązania wpływu na środowisko oraz poprawy trwałości i skuteczności tych materiałów w trudnych warunkach morskich.  **Mając powyższe na uwadze należy postawić sobie podsumowujące pytania:**  1. Jakie są najlepsze materiały fotoluminescencyjne do farb morskich?  W farbach fotoluminescencyjnych najczęściej stosuje się materiały fosforowe zdolne do magazynowania energii świetlnej i jej emisji w ciemności. Do najbardziej efektywnych należą: aluminian strontu domieszkowany europem i dysprozem (SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺), który wykazuje długi czas świecenia (nawet do kilkunastu godzin), wysoką jasność i odporność na warunki atmosferyczne. Materiały te są znacznie lepsze od tradycyjnych siarczków cynku, które mają krótszy czas emisji i niższą intensywność światła. W kontekście środowisk morskich ważna jest również odporność chemiczna i fotostabilność — właściwości, które zapewniają nieorganiczne pigmenty luminescencyjne, szczególnie gdy są osadzone w stabilnej matrycy żywicznej (np. epoksydowej lub uretanowej). Nowe badania skupiają się też na nanomateriałach luminescencyjnych i organicznych związkach luminescencyjnych kapsułkowanych w mikronośnikach chroniących je przed degradacją w słonej wodzie i pod wpływem promieniowania UV.  2. W jaki sposób farby refleksyjne zwiększają bezpieczeństwo żeglugi?  Farby refleksyjne zawierają komponenty takie jak kulki szklane, płatki aluminium lub perłowe pigmenty, które odbijają światło w kierunku jego źródła, zwiększając widoczność statków, platform i sprzętu pomocniczego w nocy lub przy ograniczonej widoczności. Jest to szczególnie istotne podczas operacji ratunkowych, w czasie sztormów oraz w obszarach o dużym natężeniu ruchu morskiego. Farby te pomagają w szybkiej lokalizacji jednostek na morzu i ułatwiają manewry w portach. Co więcej, jeśli farba łączy właściwości refleksyjne z fotoluminescencyjnymi, może zapewnić widoczność nawet po utracie źródła światła, np. w przypadku awarii oświetlenia. W systemach nawigacyjnych i oznakowaniach bezpieczeństwa takie farby stanowią istotny element wspierający identyfikację stref zagrożenia i korytarzy ewakuacyjnych.  3. Jakie metody testowania stosuje się dla farb antykorozyjnych offshore?  Farby antykorozyjne stosowane w środowiskach offshore muszą przechodzić szereg rygorystycznych testów laboratoryjnych i terenowych. Do najczęściej stosowanych metod należą: test mgły solnej (ISO 9227), który ocenia odporność powłoki na korozję w środowisku silnie zasolonym; badania odporności na promieniowanie UV i cykliczne starzenie (QUV), pozwalające symulować degradację farby w wyniku długotrwałego wystawienia na słońce i deszcz; oraz testy adhezji (np. metoda siatki nacięć wg ISO 2409) oceniające przyczepność farby do podłoża. Istotne są także testy odporności na uderzenia i ścieranie, szczególnie w rejonach narażonych na uszkodzenia mechaniczne. W niektórych przypadkach wykonuje się też długoterminowe testy eksploatacyjne na morzu, w warunkach rzeczywistych, np. na kadłubach statków lub elementach platform wiertniczych.  **1. Metody testowania farb antykorozyjnych dla środowiska offshore**  Mgła solna (Salt Spray Test) ISO 9227, ASTM B117 Ocena odporności na korozję w warunkach zasolenia  Test UV-cykliczny (QUV) ISO 16474-3, ASTM G154 Symulacja długotrwałego działania słońca/deszczu  Test siatki nacięć ISO 2409 Ocena przyczepności powłoki do podłoża  Test uderzeniowy ASTM D2794 Odporność mechaniczna na uszkodzenia  Test odporności chemicznej ASTM D1308, ISO 2812-1 Reakcja na działanie rozpuszczalników, wody  Test zanurzeniowy NORSOK M-501 Długotrwała odporność przy zanurzeniu w wodzie  **2. Kluczowe normy przemysłowe**  NORSOK M-501 Norwegia (petrochemia) Farby dla platform offshore i rurociągów  ISO 12944 ISO Systemy malarskie ochrony antykorozyjnej  ASTM D5894 ASTM Cykliczne warunki korozyjne (UV, mgła solna)  IMO PSPC Międzynarodowa Organizacja Morska Wymogi powłok kadłubów i zbiorników  ISO 14713 ISO Ochrona przed korozją — wytyczne projektowe  **3. Materiały fotoluminescencyjne – porównanie właściwości**  Materiał Czas świecenia Jasność (mcd/m²) Odporność chemiczna Trwałość UV Typowe zastosowania  SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺ 8–12 h 1500+ Wysoka Bardzo dobra Farby na kadłuby, oznakowania awaryjne  ZnS:Cu, Co (siarczek cynku) 30–60 min 30–60 Niska Niska Oznakowania wewnętrzne, tanie farby  Y₂O₂S:Eu³⁺ (siarczek itrowy) 3–5 h 300–500 Średnia Dobra Specjalistyczne farby dekoracyjne  Kompozyty z nanocząstkami 5–10 h 500–1500 Wysoka Bardzo dobra Zaawansowane systemy ochrony wizualnej  Test przyczepności – siatka nacięć (ISO 2409:2013 / PN-EN ISO 2409:2013)  – Cel: Ocena odporności powłoki na odspojenie (delaminację) od podłoża lub między warstwami​  Metodyka: Na badanej powłoce nacina się ostrzem regularną siatkę (np. 6×6 lub 11×11 nacięć) aż do podłoża, następnie delikatnie usuwa się luźne fragmenty (szczotką lub taśmą samoprzylepną zgodnie z normą)​  Powłokę ocenia się wizualnie pod lupą, porównując uszkodzenia do wzorców i klasyfikuje w skali 0–5, gdzie 0 oznacza brak odprysków, a 5 – najgorsze uszkodzenia (odspojenie >65% pola siatki)​  Znaczenie: Jest to szybki, prosty test terenowy i laboratoryjny, służący jakościowej ocenie adhezji powłoki. Według definicji ISO 4618, przyczepność to siła potrzebna do oderwania powłoki od podłoża​  – test siatki nacięć nie mierzy bezpośrednio tej siły, a jedynie odporność na zadziorowe odspojenie (dlatego ISO 2409 nie nazywa go wprost testem przyczepności)​  lakiernictwo.net  Niemniej jednak, wysoka ocena (np. klasa 0 lub 1) jest krytyczna dla powłok morskich – dobra przyczepność zapobiega podciekom korozji i złuszczaniu powłoki pod wpływem wilgoci, soli i zmian temperatur.  Test kondensacyjny – ekspozycja jednostronna (PN-EN ISO 6270-1:2018)  – Cel: Ocena odporności powłok na ciągłe działanie wilgoci przez kondensację wody. Metodyka: Płytkę testową pokrytą powłoką montuje się jako pochylone przykrycie nad komorą z podgrzewaną wodą. Strona z powłoką jest wystawiona na działanie ogrzanego, nasyconego parą powietrza (typowo ~40 °C, wilgotność 100%), a tylna strona chłodzona powietrzem o temp. pokojowej​. Różnica temperatur wywołuje ciągłe skraplanie wody na pomalowanej powierzchni próbki (jednostronna kondensacja)​. Ekspozycja trwa zadany czas (np. setki godzin), po czym próbki się osusza i ocenia zmiany – np. pojawienie się pęcherzy (spęcherzenie), odbarwień, spękań czy utraty przyczepności.  Znaczenie: Test ten symuluje warunki klimatu o wysokiej wilgotności (np. zamknięte przestrzenie na statkach, kondensacja nocna na konstrukcjach offshore). Jest bardzo istotny dla środowiska morskiego – powłoka odporna na ciągłą kondensację nie powinna pękać ani tworzyć pęcherzy w ciepłym, wilgotnym klimacie. Wyniki (np. stopień spęcherzenia) ocenia się wg norm serii ISO 4628​. Powłoki, które nie przejawiają uszkodzeń po kilkuset godzinach testu kondensacji, rokują lepszą trwałość w realnych warunkach morskich.  Test kondensacyjny – ekspozycja dwustronna (PN-EN ISO 6270-2:2018)  – Cel: Podobnie jak powyżej, ocena odporności na wilgoć, lecz w komorze kondensacyjnej, gdzie cała próbka jest otoczona kondensatem. Metodyka: Panele z powłoką umieszcza się w zamkniętej komorze nad podgrzewanym zbiornikiem wody (zapewniona temp. wewnątrz np. 40 °C, wilgotność ~100%)​. W odróżnieniu od metody jednostronnej, tutaj wilgoć kondensuje na wszystkich odsłoniętych powierzchniach próbki (kondensacja obustronna). Norma przewiduje zarówno warunki stałe (CH) – ciągła kondensacja w 40 °C/100% RH, jak i zmienne – np. cykl dobowy wilgotno/sucho: 8 godz. kondensacji przy 40 °C, następnie 16 godz. przy schłodzonej komorze (warunki zbliżone do otoczenia, tzw. cykl AHT lub AT)​. Cykliczne zmiany pozwalają symulować dobowe wahania temperatury i wilgotności. Po zakończeniu ustalonej liczby cykli dokonuje się oceny powłoki (jak w 6270-1). Znaczenie: Ekspozycja w komorze kondensacyjnej testuje powłokę w warunkach długotrwałej, pełnej kondensacji, co odpowiada np. ciągłej ulewie lub klimacie tropikalnym. Ma krytyczne znaczenie dla powłok offshore narażonych na ciągłą wilgoć i zmiany temperatur (dzień/noc). Powłoki, które w tym teście wykazują minimalne uszkodzenia (np. brak pęcherzy, korozji podpowłokowej), cechują się wysoką odpornością na klimat morski. Uwaga: Normy ISO 6270-1/2 nie narzucają konkretnej długości testu – czas ekspozycji dobiera się wg wymagań (np. 240 h, 480 h, 1000 h), a oceny dokonuje tuż po teście i ewentualnie po okresie kondycjonowania próbki​  Test zanurzeniowy w wodzie (PN-EN ISO 2812-2:2019)  – Cel: Sprawdzenie odporności powłoki na ciągły kontakt z wodą (np. zanurzenie w wodzie słodkiej lub morskiej). Metodyka: Pomalowane próbki (najczęściej na podłożu metalowym) zanurza się całkowicie w zbiorniku z wodą (często odgazowaną lub dejonizowaną, chyba że badamy odporność na wodę morską – wtedy używa się solanki). Utrzymuje się ustaloną temperaturę (np. 23 °C lub podwyższoną ~40–50 °C, by przyspieszyć działanie). Zanurzenie trwa określony czas (np. 7, 30 lub 60 dni, w zależności od normy lub specyfikacji). Po wyjęciu próbki natychmiast osusza się bibułą i ocenia zmiany wyglądu – typowo sprawdza się spęcherzenia (pęcherze w powłoce od podsiąkania wody), zmętnienie, odwarstwienia czy utratę twardości​. Dodatkowo mierzy się często właściwości mechaniczne przed i po testach (np. ponowny test przyczepności lub twardości po 24h od wysuszenia) w celu oceny, czy kontakt z wodą trwale osłabił powłokę​. Znaczenie: Ciągłe zanurzenie jest ekstremalnym przypadkiem działania wilgoci – istotnym dla powłok podwodnych (np. część kadłuba statku poniżej linii wodnej, elementy zanurzone konstrukcji offshore). Wynik testu (brak pęcherzy, brak pęknięć czy odspojeń) świadczy o tym, że powłoka skutecznie izoluje podłoże od wody. Powłoki pęczniejące, mięknące lub tracące przyczepność w tym teście są nieodpowiednie do stałego zanurzenia.  Test wilgotnego okładu – kataplazma (PN-EN 13523-27:2017)  – Cel: Ocena odporności powłoki (głównie na podłożu metalowym) na długotrwały kontakt z mokrym, ciepłym materiałem chłonnym, czyli symulacja wody uwięzionej przy powierzchni (tzw. poultice test). Metodyka: Cztery pomalowane próbki (powłoka naniesiona obustronnie, by uniknąć korozji od tylnej strony) owija się pojedynczą warstwą specjalnej waty chłonnej o ustalonej gramaturze​  lakiernictwo.net  . Tak przygotowane pakiety umieszcza się w szczelnych workach foliowych, do których dolewa się odmierzona ilość wody dejonizowanej (12-krotność masy waty) – wata musi całkowicie nasiąknąć​. Zamknięte worki umieszcza się w termostatycznej suszarce o temp. 70 °C na czas 7 lub 14 dni (zgodnie z normą)​. W tych warunkach wata tworzy ciepły, wilgotny okład przylegający do powłoki przez długi czas. Po zakończeniu testu próbki są rozwijane i oceniane pod kątem zmian – głównie spęcherzeń (pęcherzy) oraz korozji na powłoce i przy krawędziach, zgodnie z odpowiednimi normami oceny wyglądu (ISO 4628)​.  Znaczenie: Test kataplazmy jest bardzo surowy – często ujawnia podatność powłoki na penetrację wody bardziej niż tradycyjna komora solna. Zaobserwowano, że powłoki które nie wykazują rdzy ani pęcherzy nawet po 960 h testu w mgle solnej, mogą doznać silnego spęcherzenia już po 7 dniach testu kataplazmy​. Ma to duże znaczenie dla powłok eksploatowanych w środowisku, gdzie może dochodzić do lokalnego uwięzienia wody pod powłoką lub w porach (np. pod zalegającym brudem, między połączeniami kołnierzowymi konstrukcji). Zwłaszcza w klimacie ciepłym i wilgotnym tropikalnym, kataplazma potrafi przyspieszyć ujawnienie słabych miejsc powłoki. Powłoka, która pomyślnie przejdzie ten test (brak lub drobne, nieliczne pęcherze po 7–14 dniach) odznacza się najwyższą odpornością na przenikanie wilgoci.  Test przyczepności – test taśmowy (ASTM D3359-17)  – Cel: Podobny do ISO 2409 – ocena adhezji powłoki, szczególnie według norm amerykańskich ASTM. Metodyka: Standard ASTM D3359 opisuje dwie procedury: Metoda A (X-cut) – wykonuje się pojedyncze nacięcie w kształcie X przez powłokę, oraz Metoda B (Cross-cut) – siatka nacięć jak w ISO 2409​. Zastosowanie metody zależy od grubości powłoki: metodę B stosuje się dla powłok do ~125 µm, a dla grubszych (powyżej ~125 µm) zaleca się metodę A (X)​. Po nacięciu powłoki nakleja się specjalną taśmę (o standaryzowanej sile klejenia) na obszar nacięć i zrywa w określony sposób, następnie ocenia procent oderwanej powłoki. Klasyfikacja wyników w ASTM jest odwrotna względem ISO – używa się skali 5B do 0B, gdzie 5B oznacza brak odprysków (odpowiada ISO 0), a 0B – bardzo słaba adhezja, powłoka odspojona płatami (>65% obszaru, jak ISO 5)​  Znaczenie: Test taśmowy jest szeroko stosowany w kontroli jakości farb przemysłowych (np. w USA). Dla powłok narażonych na trudne warunki morskie istotne jest uzyskanie oceny 4B–5B (bardzo dobra przyczepność) – oznacza to, że nawet przy nacięciu i przyłożeniu taśmy powłoka trzyma się podłoża. Niska ocena (np. 2B, 1B) sygnalizuje słabą adhezję – w praktyce taka powłoka może szybko się złuszczać pod wpływem wody, soli i zmian temperatur na morzu.  Norma terminologiczna (ISO 4618:2014 – Farby i lakiery – Terminy i definicje) – Jest to słownik pojęć stosowanych w dziedzinie powłok malarskich. ISO 4618 definiuje m.in. terminy dotyczące właściwości i uszkodzeń powłok, co zapewnia jednoznaczność w opisach testów​  Przykładowo, zgodnie z ISO 4618 przyczepność (adhezja) to “siła potrzebna do oderwania powłoki od podłoża lub innej powłoki”​, a spęcherzenie (blistering) oznacza powstawanie pęcherzy w powłoce wskutek odparzenia lub podsiąkania. Norma ta stanowi podstawę poprawnego opisu wyników – np. by odróżnić utratę przyczepności od odporności na odwarstwienie (jak w teście siatki nacięć).  Znaczenie: Korzystając z prawidłowych definicji, łatwiej interpretować wyniki testów pod kątem wymagań eksploatacyjnych. W kontekście powłok offshore zaleca się posługiwanie terminami zgodnymi z ISO 4618, aby właściwie opisać zaobserwowane zjawiska (np. określić stopień spęcherzenia wg ISO 4628-2, czy korozji podpowłokowej wg ISO 4628-8).  Test w mgle solnej (ISO 9227, Neutral Salt Spray – NSS) – Cel: Przyspieszone badanie odporności antykorozyjnej powłok w warunkach ciągłego działania mgły solnej. Metodyka: Panele metalowe pokryte powłoką umieszcza się w zamkniętej komorze solnej, gdzie przez cały czas rozpylany jest aerozol 5% roztworu NaCl (solanka) o temperaturze 35 °C (test NSS – obojętny, neutralne pH)​. Próbki rozmieszcza się pod kątem, tak by krople soli nie ściekały z jednej na drugą, a wewnętrzna konstrukcja komory zapobiega skraplaniu i kapaniu kondensatu na próbki​. Test trwa ustaloną liczbę godzin (np. 480 h, 720 h, 1000 h lub więcej w zależności od klasy korozyjności). Okresowo lub na koniec sprawdza się stan powłoki – szuka oznak korozji podpowłokowej, rdzy na zarysowaniach (jeśli wykonano nacięcia), powstawania pęcherzy czy łuszczenia. Ocena odbywa się wg norm ISO 4628 (stopień rdzewienia, spęcherzenia itp.).  Znaczenie: Test mgły solnej to standard w branży ochrony przed korozją – wykrywa on szybko wszelkie nieciągłości, pory, wady powłoki​. W środowisku morskim, gdzie obecny jest wysoki poziom soli (atmosfera morska, woda morska), odporność w NSS przekłada się na dłuższą ochronę przed rdzewieniem. Należy jednak pamiętać, że mgła solna to warunki ciągłej wilgoci i soli – w naturze cykle mokre/suche mogą wpływać inaczej, dlatego istnieją też testy cykliczne. Mimo to, wysoki wynik (np. brak korozji po 720 h) wskazuje, że powłoka bardzo dobrze chroni przed penetracją soli i nadaje się do zastosowań offshore. Szczególnie istotne dla elementów stalowych narażonych na sól i wodę (burty statków, platformy, konstrukcje portowe) – odporna powłoka w NSS minimalizuje ryzyko przedwczesnej korozji.  Test odporności na promieniowanie UV i starzenie atmosferyczne (ISO 16474-2:2013  – lampy ksenonowe; ASTM G154 – lampy fluorescencyjne UV) – Cel: Ocena odporności powłoki na działanie promieniowania ultrafioletowego, wysokiej temperatury i wilgoci, czyli symulacja długotrwałej ekspozycji na warunki atmosferyczne (słońce, deszcz/rosa). Metodyka: Istnieją dwa główne rodzaje testów laboratoryjnych: z użyciem ksenonowych lamp łukowych (pełne widmo światła zbliżone do światła słonecznego) oraz lamp fluorescencyjnych UV (emitujących głównie pasmo UV). ISO 16474-2 opisuje ekspozycję na źródło ksenonowe – próbki umieszcza się w aparacie, gdzie cyklicznie wystawiane są na intensywne światło ksenonowe oraz okresowe nawilżanie (spryskiwanie wodą lub utrzymanie wysokiej wilgotności)​. Taki cykl (np. 102 min światło + 18 min deszcz, powtarzany) odzwierciedla nasłonecznienie z opadami. ASTM G154 z kolei wykorzystuje lampy UV fluorescencyjne (np. UVA-340) – typowy cykl to np. 8 godzin naświetlania UV przy 60 °C, następnie 4 godziny kondensacji wilgoci przy 50 °C (symulacja rosy nocnej) w sposób ciągły​. Całkowity czas testu może wynosić setki do tysięcy godzin. Ocena obejmuje zmiany barwy (żółknięcie, blaknięcie – pomiar spektrofotometryczny), połysku (połyskomierz), pojawienie się spękań, kredowanie powierzchni (tworzenie białego nalotu – ocena wg ISO 4628-6) itp. Znaczenie: Promieniowanie UV oraz cykliczne nagrzewanie i zwilżanie to główne czynniki degradujące powłoki na otwartej przestrzeni. W warunkach morskich/offshore, słońce i słone aerozole przyspieszają starzenie farb – tracą one kolor, pękają, pudrują się. Testy UV pozwalają ocenić, czy powłoka zachowa swoje właściwości ochronne i estetyczne przy długotrwałej ekspozycji. Szczególnie powłoki nawierzchniowe (topcoaty) na konstrukcjach okrętowych i platformach powinny cechować się wysoką odpornością UV, by nie ulegały zbyt szybkiej degradacji pod wpływem intensywnego nasłonecznienia i wysokiej temperatury powierzchni. Wyniki testów starzeniowych (np. procentowy spadek połysku, zmiana koloru ΔE) umożliwiają porównanie farb – np. farby poliuretanowe zwykle wykazują mniejsze zmiany niż epoksydowe w tym teście, co jest ważne przy doborze systemu malarskiego na słońce.  Testy odporności chemicznej (np. na oleje, paliwa, rozpuszczalniki – ISO 2812-1:2017, ISO 2812-4:2017)  – Cel: Sprawdzenie, jak powłoka wytrzymuje kontakt z agresywnymi chemikaliami: np. olejami hydraulicznymi, paliwami (ropa, benzyna), rozpuszczalnikami, substancjami przemysłowymi. Metodyka: Normy z serii ISO 2812 opisują różne metody – metody plamienia (spot test) oraz metody z użyciem materiałów chłonnych. Zasadniczo badanie polega na zaplikowaniu cieczy testowej na powierzchnię powłoki przez określony czas i obserwacji skutków. W metodzie plamienia (ISO 2812-4) na powierzchnię powłoki nanosi się kroplę badanej substancji (np. oleju silnikowego, rozpuszczalnika X) i przykrywa np. szkiełkiem zegarkowym lub pierścieniem, aby zapobiec odparowaniu​. Po zadanym czasie ekspozycji (np. 1h, 24h, 7 dni – zależnie od agresywności medium i celu testu) ciecz się zmywa i ocenia zmiany powłoki: odbarwienia, plamy, pęcznienie, zmatowienie, utratę przyczepności czy mięknięcie. W metodzie z materiałem chłonnym (ISO 2812-3) stosuje się bibułę lub tkaninę nasączoną testowaną cieczą, kładzie na powierzchni powłoki i przykrywa np. folią – aby zapewnić ciągły kontakt chemikalium z powłoką przez cały czas testu​. Inna opcja to zanurzenie w danej cieczy (analogicznie do testu w wodzie, jeśli medium jest cieczą czystą). Po zakończeniu działania chemikaliów, oprócz oceny wzrokowej, często mierzy się zmianę twardości, masy lub grubości powłoki, by wykryć ewentualne uszkodzenie struktury (np. rozpuszczenie, uplastycznienie). Znaczenie: W aplikacjach morskich i offshore powłoki mogą mieć kontakt z różnymi substancjami: paliwo żeglugowe, olej smarowy, chemikalia przeładowywane w portach, środki czyszczące itp. Odporność chemiczna jest kluczowa np. na platformach wiertniczych (gdzie rozlanie ropy nie może zniszczyć powłok pokładu), na statkach (zbiorniki balastowe – woda słona, ale też ewentualnie resztki ropy), czy w okrętowych siłowniach (kontakt z paliwem, olejem). Farba, która ulega zmiękczeniu lub odspojeniu pod wpływem paliwa/oleju, może odsłonić podłoże i spowodować korozję lub zniszczenie estetyki. Dlatego testy te pozwalają dobrać powłoki chemoodporne. Przykładowo, epoksydowe powłoki zbiornikowe muszą wytrzymać długotrwały kontakt z ropą – badania wg ISO 2812 potwierdzają tę odporność przed dopuszczeniem farby do użycia.  Testy odporności mechanicznej powłok: Obejmują kilka uzupełniających prób, oceniających trwałość powłoki pod wpływem sił fizycznych. W warunkach morskich konstrukcje narażone są na uderzenia (fale, obiekty), ścieranie (piasek, czyszczenie pokładów), odkształcenia (gięcie pod obciążeniem, zmiany temperatur) czy wymóg twardości (odporność na zarysowania). Do najważniejszych testów należą:  Odporność na ścieranie: Mierzona np. testem Tabera (obracająca się próbka pod dociskiem dwóch ściernych kółek). Metodyka: Powłoka poddawana jest tarciu standaryzowanym ścierniwem przez zadaną liczbę cykli. Wynik wyraża się ubytkiem masy powłoki lub liczbą cykli do przetarcia. Znaczenie: Określa odporność powłoki na zużycie ścierne – istotne dla pokładów statków, schodów, posadzek na platformach, które są uczęszczane lub porywane przez piasek/śnieg. Wysoka odporność na ścieranie oznacza dłuższą żywotność powłoki mimo mechanicznego tarcia (np. podczas czyszczenia szczotkami czy działania fal z zawiesiną piasku).  Odporność na uderzenie (udarność): Badana wg testu spadającego ciężarka (np. ISO 6272). Metodyka: Na powłokę naniesioną na panel (w pozycji poziomej lub pionowej) upuszcza się z określonej wysokości wzorcowy ciężarek o określonej masie i średnicy końcówki, uderzający bezpośrednio w powierzchnię (test “direct impact”) lub od spodu (test “indirect”, gdzie powłoka pęka od zginania panelu)​. Sprawdza się, przy jakiej energii uderzenia pojawiają się pęknięcia lub odspojenia powłoki. Znaczenie: Ten test ocenia elastyczność i przyczepność powłoki przy gwałtownym odkształceniu. W środowisku offshore uderzenia mogą wynikać np. z obijania się elementów osprzętu, gradobicia, kolizji z odłamkami lodu czy narzędziami. Powłoka o dobrej udarności nie pęka ani nie odpryskuje przy uderzeniu, co zapobiega miejscowym ogniskom korozji. Dla konstrukcji morskich zaleca się powłoki przechodzące test udarności bez uszkodzeń przy wymaganej energii (np. 2–5 J), także w niskich temperaturach (testy udarności wykonuje się nieraz w temp. do –20 °C lub niżej, aby zasymulować mroźny klimat)​  Twardość powłoki: Oznacza odporność na wgniatanie i zarysowanie. Badana bywa metodą odcisku (np. twardość Buchholza zgodnie z ISO 2815) lub rysowania ołówkiem (ASTM D3363, popularna ale mniej precyzyjna). Metodyka: W teście Buchholza na powłokę nakłada się obciążony stalowy krążek krawędzią, dociskając przez 30 s, po czym mierzy się długość odcisku pod lupą​. Im krótszy odcisk, tym twardsza powłoka (skala twardości Buchholza jest odwrotnie proporcjonalna do długości rysy)​. Alternatywnie, w teście ołówkowym sprawdza się najtwardszy grafit (np. 6H–6B), który nie ryje powłoki – wynik podaje się jako np. “HB” gdy ołówek HB rysuje, a B już nie. Znaczenie: Twardość wpływa na odporność na zarysowania, polerowanie i drobne uderzenia. W warunkach morskich powłoka o zbyt niskiej twardości może się łatwo rysować (np. przez ziarna soli, piasku, mechaniczne czyszczenie), odsłaniając podłoże. Z kolei zbyt wysoka twardość często oznacza kruchość. Dlatego dobór twardości jest kompromisem – np. powłoki poliuretanowe nawierzchniowe mają wysoką twardość i odporność na zarysowanie (ważne na burtach statków dla utrzymania estetyki), a jednocześnie dostateczną elastyczność. Test twardości potwierdza spełnienie wymagań norm (np. Qualicoat dla farb proszkowych wymaga min. określonej wartości Buchholza​  Elastyczność / test zginania: Sprawdza, czy powłoka wytrzymuje ugięcia podłoża bez pękania lub odspajania. Standardowa metoda to gięcie na wałku o określonej średnicy (ISO 1519) lub gięcie stożkowe (ISO 6860). Metodyka: Pomalowaną blaszkę próbną stopniowo zagina się wokół wałków o zmniejszających się średnicach (np. 20 mm, 15 mm, 10 mm, … aż do pęknięcia)​. Określa się minimalną średnicę wałka, przy której powłoka nie pęka – im mniejsza średnica, tym lepsza elastyczność. W teście stożkowym wygina się próbkę na stożku, co daje płynnie malejący promień – ocenia się, do jakiego miejsca od szerszego końca powłoka pozostaje nienaruszona. Znaczenie: Konstrukcje narażone na ugięcia lub wibracje (np. burty statków, które mogą nieznacznie pracować na falach, elementy konstrukcji platform pracujące pod obciążeniem wiatru) wymagają powłok elastycznych, aby nie pękały przy odkształceniach. Również podczas montażu elementów malowanych (gięcie, skręcanie blach) powłoka musi to znieść. Test zginania gwarantuje, że powłoka zachowa ciągłość przy określonym odkształceniu. W środowisku zimnym istotne jest sprawdzenie elastyczności w niskiej temperaturze (powłoki stają się wtedy bardziej kruche) – wiele norm wymaga braku spękań przy gięciu np. na wałku Ø5 mm w temp. –20 °C dla farb okrętowych. Powłoka zdająca ten test nie popęka w praktyce wskutek rozszerzalności cieplnej podłoża czy uderzeń.  Podsumowanie: Wymienione testy stanowią wszechstronny zestaw narzędzi oceny jakości powłok ochronnych. W środowisku morskim i offshore kluczowe są przede wszystkim badania odporności na wodę i sól – testy kondensacyjne, zanurzeniowe, kataplazma oraz mgła solna pozwalają ocenić, czy powłoka skutecznie zabezpiecza przed korozją w warunkach ciągłej wilgoci i zasolenia. Odporność na UV zapewnia, że powłoka nie zestarzeje się przedwcześnie na słońcu, a odporność mechaniczna gwarantuje, że nie ulegnie uszkodzeniom eksploatacyjnym (pękaniu, ścieraniu czy uderzeniom) nawet przy mrozach czy upałach. Kompleksowe przebadanie powłoki wg powyższych norm daje pewność jej przydatności do trudnych warunków morskich – tam, gdzie jednocześnie działają woda, sól, słońce i obciążenia mechaniczne. Powłoki, które przejdą pozytywnie te testy, odznaczają się długotrwałą trwałością i skutecznością ochrony antykorozyjnej.  [KONIEC]  Mając na uwadze poniższy przegląd literatury oraz rynku farb wnioskodawcy zidentyfikowali następujące luki rynkowe:   1. Część sprzedawców oferujących produkty luminescencyjne korzysta z gotowych rozwiązań innych firm produkcyjnych a szczególnie z rynku chińskiego 2. Niektóre oferty sklepów internetowych są nie do zdobycia na rynku europejskim, brak możliwości zakupu (np.: Firma Gloeffex) 3. Rynek producentów luminoforów jest ograniczony. Luminofory sprzedawane przez poszczególnych sprzedawców pochodzą od 2-3 producentów. Z tego względu możliwość przedłużenia czasu i intensywności luminescencji jest mocno ograniczony a ich modyfikacja jest nie osiągalna. 4. Nie zawsze producenci-sprzedawcy swój produkt opisują w sposób rzetelny. NIe można osiągnąć znacznie większej luminescencji początkowej w stosunku nawet do najlepszych luminoforów w czystej postaci. 5. Najlepszą formulacją farby (trwałość, odporności na warunki środowiska, itp.) jest baza żywicy wraz z utwardzaczem. Taki układ powoduje jednak dużą trudność w jej aplikacji. Wymagana jest wiedza użytkowników co do sposobu przygotowania składników, warunków i technik nanoszenia farby. Brak takiej wiedzy a tym samym niewłaściwa aplikacja powoduje utratę zaufania do produktu-nie uzyskuje się zadowalającego efektu świecenia.   Związku z powyższym zostały sformułowane problemy badawcze a na ich podstawie hipotezy badawcze:  **Problemy badawcze:**   1. Jakie modyfikacje luminoforów są niezbędne w celu uzyskania zwiększonej intensywności i długotrwałości emisji światła? 2. Jaki skład granulometryczny luminoforu zapewnia optymalne oddziaływania pomiędzy kryształami pod względem parametrów luminescencji? 3. Czy możliwe jest opracowanie takiej formuły farby, która zapewnia wysokie właściwości użytkowe, a jednocześnie umożliwia łatwą aplikację bez konieczności posiadania specjalistycznej wiedzy?   **Hipotezy badawcze:**   1. Modyfikacja strukturalna i chemiczna dostępnych luminoforów prowadzi do zwiększenia intensywności oraz wydłużenia czasu emisji światła. 2. Odpowiednio dobrany rozkład wielkości cząstek luminoforu minimalizuje straty światła i sprzyja wzajemnym oddziaływaniom krystalicznym, co poprawia właściwości luminescencyjne. 3. Udoskonalona receptura farby umożliwia uproszczoną aplikację przy jednoczesnym zachowaniu wysokiej odporności chemicznej i mechanicznej, spełniającej wymagania przemysłu morskiego i offshore.  **Zadania badawcze:**  1. **Analiza i selekcja dostępnych luminoforów** – przegląd właściwości chemicznych i fizycznych komercyjnie dostępnych luminoforów, identyfikacja potencjalnych modyfikacji zwiększających ich efektywność luminescencyjną. 2. **Opracowanie metod modyfikacji luminoforów** – synteza i charakteryzacja zmodyfikowanych luminoforów z uwzględnieniem wpływu struktury chemicznej na intensywność i długość emisji światła. 3. **Badanie wpływu składu granulometrycznego na właściwości luminescencyjne** – określenie optymalnego rozkładu wielkości cząstek w celu poprawy parametrów luminescencji (intensywność, czas trwania). 4. **Opracowanie innowacyjnych receptur farb luminescencyjnych** – dobór żywic, utwardzaczy oraz modyfikatorów w celu uzyskania farb o wysokiej trwałości, odporności i właściwościach świecących. 5. **Ocena odporności chemicznej i mechanicznej powłok** – testy laboratoryjne farb w warunkach symulujących środowisko morskie i offshore (kwasy, zasady, sole, UV, zmienne temperatury, ścieranie, udary). 6. **Optymalizacja procesu aplikacji farby** – badania nad uproszczeniem procedury nakładania powłok bez utraty właściwości użytkowych, w tym opracowanie zaleceń dla użytkowników końcowych. 7. **Weryfikacja zgodności z normami i przygotowanie do certyfikacji** – przeprowadzenie badań zgodności z obowiązującymi normami branżowymi, przygotowanie dokumentacji certyfikacyjnej. 8. **Analiza patentowa i przygotowanie zgłoszeń patentowych** – identyfikacja elementów innowacyjnych, analiza stanu techniki, przygotowanie zgłoszeń patentowych na poziomie krajowym i międzynarodowym.   **Wprowadzenie:**  Farby i folie luminescencyjne o długim czasie świecenia są materiałami zdolnymi do emitowania światła po uprzednim naświetleniu. Znajdują szerokie zastosowanie w różnych sektorach, takich jak bezpieczeństwo publiczne, przemysł, architektura czy dekoracja.  Głównymi składnikami farb są pigmenty fosforescencyjne zwane Luminoforami. Są to materiały zdolne do emisji światła po uprzednim naświetleniu. Szczególną grupę stanowią luminofory o długotrwałej luminescencji, które znajdują zastosowanie w wielu dziedzinach, m.in. w przemyśle tworzyw sztucznych jako dodatki do żywic. Jednym z najważniejszych przedstawicieli tej grupy jest strontan glinu (SrAl2O4) domieszkowany jonami ziem rzadkich. Luminofor SrA12O4 został uznany za jeden z najważniejszych trwałych materiałów luminescencyjnych ze względu na szerokie widmo wzbudzenia, zakres widma emisji widzialnej, wysoką intensywność luminescencji oraz długi czas trwania poświaty.  Farby luminescencyjne, wykorzystujące właściwości kryształów glinianu strontu, są zdolne do emisji światła dzięki wcześniejszej absorpcji energii świetlnej ze słońca lub lamp ulicznych. Efekt luminescencji może trwać od kilku minut do kilku godzin, w zależności od ilości pochłoniętego światła oraz warunków otoczenia. Badania wykazują, że materiały te mogą zapewnić luminancję powyżej kluczowego progu widoczności (np. 0,32 mcd/m²) przez kilka godzin po naświetleniu, jednak ich wydajność jest silnie zależna od temperatury i poziomu oświetlenia otoczenia.  **Rodzaje luminoforów SrAl2O₄ i ich budowa:**  **SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺**  Właściwości: Emituje intensywne zielone światło (~520 nm) o długotrwałej luminescencji.  Budowa krystaliczna: Monokliniczna struktura z siecią tetraedrów AlO₄ połączonych w trójwymiarową strukturę. Jony strontu (Sr²⁺) wypełniają kanały między tetraedrami. Rola domieszek: Eu²⁺ (europ): jest centrum luminescencyjnym odpowiedzialnym za emisję światła. Dy³⁺ (dysproz): tworzy pułapki elektronowe, wydłużając czas świecenia.  Zaletą tego luminoforu jest*:* Wysoka stabilność chemiczna i termiczna: Materiał jest odporny na działanie wilgoci i wysokich temperatur. Długi czas świecenia: Dzięki głębokim pułapkom tworzonym przez Nd³⁺, czas emisji jest znacznie wydłużony. Nietoksyczność: W porównaniu do siarczków cynku (ZnS), SrAl2O4 nie zawiera szkodliwych składników.  Ekologiczność: Materiał może być aktywowany światłem słonecznym, co zmniejsza zużycie energii.  **Fosfory na bazie siarczków (ZnS:Cu, ZnS:Ag)**  Właściwości: Emitują zielone lub niebieskie światło. Mają krótszy czas świecenia (<1 godzina) w porównaniu do SrAl2O4. Charakteryzują się relatywnie niską stabilnością chemiczną i wrażliwością na wilgoć. Zalety: Tanie w produkcji. Powszechnie stosowane w aplikacjach wymagających krótkotrwałego efektu luminescencji (np. zegarki, wskaźniki). Zastosowania: Farby dekoracyjne, wyświetlacze, wskaźniki awaryjne. Ograniczenia: Niższa intensywność i czas świecenia w porównaniu do aluminianów strontu.  **Fosfory organiczne**  Właściwości: Syntetyzowane z związków organicznych, takich jak perylena czy antracen. Emitują światło w szerokim zakresie barw, zależnie od struktury chemicznej. Czas świecenia jest krótki (sekundy do minut).  Zalety: Łatwość dostosowania barwy emisji. Możliwość użycia w cienkich, elastycznych warstwach.  Zastosowania: Farby do znakowania tekstyliów, urządzeń elektronicznych. Dekoracyjne farby świecące w ciemności. Ograniczenia: Niska odporność na wilgoć i światło słoneczne. Krótkotrwałość świecenia.  **Aluminiany na bazie magnezu (MgAl2O:Mn²⁺)**  Właściwości: Emitują światło zielone lub czerwone. Stabilne chemicznie i termicznie.  Zalety: Trwałość w warunkach zewnętrznych. Dłuższy czas świecenia w porównaniu do fosforów siarczkowych. Zastosowania: Farby na oznakowania drogowe, farby zabezpieczające. Powierzchnie wymagające długiej widoczności. Ograniczenia: Wyższy koszt produkcji w porównaniu do ZnS.  **Krzemiany (Ca2SiO4:Eu²⁺, Dy³⁺)**  Właściwości: Emitują światło zielone lub żółte. Wysoka odporność na wodę i światło UV.  Zalety: Stabilność w warunkach atmosferycznych. Długi czas świecenia (kilka godzin). Zastosowania: Oznakowania bezpieczeństwa, farby przemysłowe. Powierzchnie narażone na trudne warunki środowiskowe. Ograniczenia: Wyższe koszty produkcji.  **Nitki krzemowe i luminofory hybrydowe**  Właściwości: Hybrydy organiczno-nieorganiczne wykorzystujące nanostruktury krzemowe. Emitują światło w różnych barwach w zależności od struktury.  Zalety: Wysoka elastyczność w aplikacjach na cienkich warstwach. Odporność na warunki środowiskowe.  Zastosowania: Zaawansowane farby luminescencyjne do tekstyliów, elastycznych wyświetlaczy.  Ograniczenia: Koszty i skomplikowana produkcja.  **Azotki (CaAlSiN3:Eu²⁺)**  Właściwości: Emitują światło czerwone i pomarańczowe. Odporne na wysokie temperatury i wilgoć.  Zalety: Bardzo stabilne w trudnych warunkach środowiskowych. Mogą być stosowane w farbach na powierzchniach metalowych i ceramicznych. Zastosowania: Farby ochronne, oświetlenie awaryjne.  Ograniczenia: Wysoki koszt i skomplikowana technologia syntezy. Azotki takie jak CaAlSiN₃:Eu²⁺ (azotek glinowo-krzemianowy wapnia dopowany europem) to nowoczesne materiały luminescencyjne o wysokiej wydajności. Zostały szeroko zbadane i stosowane, szczególnie w farbach luminescencyjnych, systemach oświetleniowych i zastosowaniach wymagających odporności na ekstremalne warunki środowiskowe. Charakteryzują się wysoką stabilnością i trwałością sprawiają, że jest dobrym wyborem do zastosowań wymagających odporności na warunki środowiskowe, takich jak farby ochronne i systemy oświetleniowe. Mimo wyższych kosztów syntezy, ich wydajność i trwałość uzasadniają inwestycję w aplikacje przemysłowe i zaawansowane technologie.  **Luminancja i czas emisji światła**  Luminancja farb luminescencyjnych mierzona jest w kandelach na metr kwadratowy (cd/m²) lub milikandelach (mcd/m²) po określonym czasie od naświetlenia. Giuliani i Auteliano wykazali, że pigmenty na bazie glinianu strontu są w stanie utrzymać luminancję powyżej 1 mcd/m² przez 5-6 godzin po ekspozycji na światło słoneczne lub UV, niezależnie od intensywności naświetlenia. Jednak w symulowanych warunkach ruchu drogowego, z krótkotrwałym oświetleniem halogenowym (4-6 lx), nie uzyskano wystarczającej luminescencji do zapewnienia widoczności oznakowania.  **Wpływ środowiska i temperatury**  Botterman i Smet przeanalizowali zależność wydajności farb od temperatury oraz poziomu oświetlenia otoczenia. Stwierdzono, że w niższych temperaturach i przy zmiennym oświetleniu luminescencja utrzymuje się dłużej, choć jej intensywność systematycznie maleje w nocy. Zastosowanie modelu spowolnienia utraty luminescencji wykazało, że ruch uliczny może w niewielkim stopniu przedłużyć czas emisji, lecz nie stanowi wystarczającego źródła doładowania farb.  **Próg percepcji widoczności**  Widoczność oznakowania ocenia się na podstawie progu luminancji niezbędnego do jego zauważenia. Bullough i współautorzy przyjęli wartość 0,01 cd/m² jako minimalny próg dla percepcji w ciemności. W testach laboratoryjnych farby luminescencyjne przekroczyły ten próg w przedziale od 10 minut do 4 godzin, w zależności od wcześniejszego naświetlenia.  **Odległość widoczności**  Model COST 331, opracowany przez Komisję Europejską, stanowi zaawansowane narzędzie do oceny widoczności oznakowania na drodze. Uwzględnia on takie czynniki, jak luminancja oznakowania, szerokość pasów, geometrię drogi oraz wiek kierowcy. Badania wykazały, że farby luminescencyjne mogą znacznie zwiększyć widoczność oznakowania, zwłaszcza w warunkach ograniczonego oświetlenia.  **Testy w warunkach rzeczywistych**  Od 2014 roku w Holandii przeprowadzono pierwsze testy drogowe luminescencyjnego oznakowania. Wyniki pokazały, że kryształy glinianu strontu mogą być efektywnie stosowane w określonych warunkach, choć wymaga to dalszej optymalizacji materiałów pod kątem ich trwałości i wydajności w dynamicznych scenariuszach ruchu drogowego.  **Kluczowe informacje techniczne**  1. **Luminancja i czas ładowania:**  Spadek luminancji jest zgodny z modelem potęgowym, f(x)=axn, gdzie x w minutach, ilustruje zmniejszające się natężenie światła w czasie. Dłuższe czasy ładowania (np. 60 minut) zapewniały znacznie lepszą luminancję w porównaniu z krótszymi czasami ładowania (15 lub 30 minut). Luminancja wyjściowa koreluje dodatnio ze stężeniem SrAl2O4, wzrastając prawie 22-krotnie przy wyższych procentach (do 75%).  2. **Odporność na ścieranie:**  Testy ścieralności wskazują na znikome różnice w trwałości między farbami z dodatkiem SrAl2O4 a standardowymi, przy czym na zużycie wpływają przede wszystkim warunki mokre i suche. Mokre warunki powodowały nieco większe zużycie, ale różnice były minimalne.  3. **Osiągi w warunkach pogodowych:**  Gromadzenie danych w porze monsunowej wykazało znaczną zmienność absorpcji światła w zależności od dostępności światła słonecznego. Pochmurne dni zmniejszały wydajność ładowania, podkreślając zależność od warunków środowiskowych.  Oprócz pigmentów, do farb luminescencyjnych można dodać specjalne dodatki poprawiające widoczność, zwłaszcza w dzień. Najważniejsze z nich to:  • Mikrokulki odblaskowe (szklane) – drobne szklane kuleczki pełniące funkcję pigmentu odblaskowego. Po naniesieniu na powierzchnię farby sprawiają, że staje się ona odblaskowa, tj. odbija światło z powrotem w kierunku jego źródła . Działanie to jest szczególnie przydatne w nocy przy oświetleniu światłami (np. reflektory samochodów): kulki działają jak maleńkie reflektory, poprawiając widoczność oznaczeń drogowych, znaków lub elementów bezpieczeństwa. W dzień drobinki szkła mogą dawać delikatny połysk w słońcu, ale ich główną rolą jest retrorefleksja nocna. Aby efekt odblaskowy był skuteczny, kulki muszą wystawać częściowo ponad powierzchnię farby – tylko wtedy potrafią złapać światło i odbić je w stronę źródła. Kulki całkowicie zatopione w farbie nie działają, dlatego istotny jest sposób aplikacji (o czym niżej) .  Badania dotyczące wielkości cząstek w funkcji długości i jasności świecenia.  • Rozjaśniacze optyczne (obiektywowe) – to związki chemiczne (np. pochodne stilbenu) dodawane czasem do powłok, które pochłaniają UV i emitują światło niebieskie, powodując że białe lub jasne powierzchnie wydają się „bielsze” i jaśniejsze . W farbie luminescencyjnej rozjaśniacz optyczny mógłby minimalnie poprawić jasność powłoki w dzień (zwłaszcza białej podkładowej warstwy), jednak częściej stosuje się je w detergentach, papierze itp. W kontekście farb drogowych czy sygnalizacyjnych bardziej efektywne są pigmenty fluorescencyjne omawiane wyżej, które już spełniają rolę konwersji UV na światło widzialne. Niemniej rozjaśniacze mogą wspomóc efekt, nadając bieli „niebieskawy” odcień i maskując zażółcenie powłoki z czasem . Trzeba uważać, by nie przesadzić z ich ilością (nadmiar może powodować nienaturalny odcień, tzw. efekt zielonkawego połysku) .  • Barwniki i tonery koloryzujące luminofor – alternatywnie do dodawania osobnego pigmentu fluorescencyjnego, producenci oferują pigmenty luminescencyjne barwione (tinted phosphorescent pigments). Są to cząstki luminoforu powleczone cienką warstwą kolorowego barwnika, dzięki czemu pigment ma określoną barwę w świetle dziennym (np. niebieską, czerwoną) zamiast standardowej żółtawo-zielonej. Takie pigmenty zapewniają lepszy wygląd farby w dzień bez konieczności mieszania dwóch różnych proszków. Jednak barwnik na powierzchni pigmentu nieco redukuje intensywność świecenia (pochłania część światła przy emisji). Dlatego wybiera się je, gdy priorytetem jest estetyka dzienna, a nadal wymagana jest luminescencja nocna – kompromis między jasnością świecenia a kolorem w dzień.  • Dodatki poprawiające kontrast – np. drobne czarne lub ciemne drobinki dodawane w niewielkiej ilości, aby zwiększyć kontrast widzenia w dzień. Ten zabieg jest rzadko stosowany (bo ciemne cząstki mogą popsuć jasność w nocy), ale bywa użyteczny w przypadku znaków, gdzie tło jest fluorescencyjne żółte, a drobne czarne punkciki czynią je optycznie „bardziej matowym” i widocznym na jasnym niebie. Zazwyczaj jednak efekt ten osiąga się przez właściwy dobór koloru farby względem otoczenia, a nie przez dodatek. Być może dodatek sadzy (niewielkie ilości)  Podsumowując, najskuteczniejszym dodatkiem dziennym są mikrokulki odblaskowe i pigmenty fluorescencyjne. Dzięki nim farba jest widoczna zarówno w pełnym słońcu (jaskrawy kolor, odbłysk światła), jak i w nocy przy oświetleniu (odbicie światła reflektorów). Rozjaśniacze i inne dodatki pełnią rolę uzupełniającą, jeśli zachodzi taka potrzeba.  Technologia farb luminescencyjnych rozwija się dynamicznie, koncentrując się na poprawie intensywności i długości świecenia, poszerzeniu gamy kolorystycznej oraz zwiększeniu bezpieczeństwa i ekologiczności produktów. Do najważniejszych trendów należą:  • Nowe pigmenty o lepszych parametrach – Tradycyjne pigmenty luminescencyjne (np. siarczek cynku domieszkowany miedzią) są zastępowane przez nowoczesne pigmenty na bazie luminoforów ziem rzadkich, jak aluminian strontu aktywowany europem, który zapewnia wielokrotnie dłuższy i jaśniejszy efekt świecenia (do kilkunastu godzin). Rozwijane są także pigmenty fosforyzujące emitujące różne kolory światła (nie tylko klasyczną zieleń czy niebieski), choć np. czerwone czy fioletowe pigmenty nadal mają słabszą luminescencję.  • Formulacje przyjazne środowisku – Producenci kładą nacisk na farby nietoksyczne, bezpieczne dla użytkownika i środowiska, spełniające rygorystyczne normy (np. REACH, RoHS). Eliminowane są substancje szkodliwe (historycznie farby fluorescencyjne mogły zawierać np. związki ołowiu lub kadmu w pigmentach – dziś są one zastępowane bezpieczniejszymi odpowiednikami). Ponadto rozwijane są formulacje wodne farb świecących (zamiast rozpuszczalnikowych), redukujące emisję LZO i ułatwiające aplikację wewnątrz pomieszczeń.  • Integracja ze “smart materials” – Coraz częściej farby luminescencyjne łączy się z innymi inteligentnymi materiałami, tworząc hybrydowe rozwiązania. Przykładem są farby drogowe, które oprócz pigmentów fotoluminescencyjnych zawierają także elementy odblaskowe (mikrokulki szklane) – dzięki temu oznakowanie jest widoczne zarówno w świetle reflektorów (odblask), jak i w całkowitej ciemności po naświetleniu (luminescencja). Takie podejście podnosi bezpieczeństwo na drogach niezależnie od warunków oświetlenia. Inny przykład to farby fluorescencyjno-fosforyzujące, które w obecności UV intensywnie fluorescencyjnie świecą, a po jego zaniku wciąż fosforyzują przez pewien czas.  • Farby elektroluminescencyjne – Innowacją ostatnich lat są powłoki, które emitują światło pod wpływem prądu elektrycznego. Rozwiązania takie jak LumiLor (opracowane przez firmę Darkside Scientific) pozwalają zamienić pomalowaną powierzchnię w aktywne źródło światła o grubości zaledwie kilku mikrometrów. Choć na razie to nisza (wykorzystywana np. w efektach specjalnych w motoryzacji i rozrywce), rynek tych rozwiązań rośnie – Darkside Scientific odnotowała ~12% wzrostu przychodów w 2023 r. (do 2,5 mln USD) dzięki partnerstwom w branży rozrywkowej i wzornictwie przemysłowym. Farby elektroluminescencyjne stanowią przykład „hybrydy” farby i elektroniki, poszerzając definicję farb luminescencyjnych.  • Zastosowanie nanotechnologii – Trwają prace badawcze nad luminescencyjnymi nanocząstkami (np. kropkami kwantowymi, nanofosforami), które potencjalnie mogą znaleźć zastosowanie w farbach, oferując nowe efekty (np. emisja w ściśle określonych długościach fali, wyższa efektywność). Na rynku pojawiają się już specjalistyczne farby z dodatkiem nanomateriałów, np. farby fotokatalityczno-luminescencyjne poprawiające jakość powietrza i jednocześnie świecące w ciemności (rozwiązania typu 2 w 1). Choć to wczesny etap, wpisuje się w trend hybrydyzacji funkcji farb.  Podsumowując, innowacje w sektorze koncentrują się na wydłużeniu czasu świecenia, zwiększeniu jasności, poszerzeniu zastosowań (dzięki hybrydom z innymi technologiami) oraz na zrównoważonym rozwoju produktów. Te usprawnienia poszerzają potencjalne obszary użycia farb luminescencyjnych i wspierają wzrost popytu.  **W związku z tym, iż projekt obejmować będzie dwa obszary badań tj.: formulację składu farby oraz kapsułkowanie luminoforów, przegląd literatury zostanie przedstawiony w tych dwóch obszarach.**  **Analiza Literatury:** Modyfikacja Luminoforów SrAl₂O₄:Eu,Dy z Wykorzystaniem Poliuretanu, Modyfikatora Optycznego i Mikrocząstek TiO₂:  **I. Wprowadzenie**  Celem niniejszego raportu jest analiza literatury naukowej w celu zidentyfikowania publikacji zawierającej recepturę modyfikacji luminoforu SrAl₂O₄:Eu,Dy z wykorzystaniem komponentów dostępnych na rynku a wybranych przez wnioskodawcę jako potencjalnie najlepszych mających korzystny stosunek jakości do ceny.  Luminofor SrAl₂O₄:Eu,Dy jest szeroko znanym materiałem długotrwałym wykazującym fosforescencję, znajdującym zastosowanie w wielu dziedzinach ze względu na jego wysoką intensywność luminescencji i długi czas poświaty. Materiał ten emituje charakterystyczne zielone światło o długości fali około 520 nm, co jest związane z przejściami elektronowymi jonów Eu²⁺. Dodatkowo, domieszkowanie jonami Dy³⁺ odgrywa kluczową rolę w tworzeniu pułapek elektronowych, co znacząco wydłuża czas trwania poświaty. Synteza SrAl₂O₄:Eu,Dy może być realizowana różnymi metodami, w tym metodą spalania czy reakcjami w fazie stałej. Powszechne zainteresowanie badawcze tym luminoforem sugeruje znaczący potencjał w zakresie poszukiwania literatury dotyczącej jego modyfikacji. Różnorodne aplikacje tego materiału podkreślają znaczenie dostosowywania jego właściwości poprzez modyfikacje do specyficznych zastosowań.  Modyfikacja powierzchni luminoforów jest często niezbędna w celu ich integracji z różnymi matrycami, takimi jak polimery. Pozwala to na poprawę dyspersji, stabilności i ogólnej wydajności materiału kompozytowego. Wyzwaniami związanymi z bezpośrednim zastosowaniem niemodyfikowanego SrAl₂O₄:Eu,Dy są między innymi hydroliza i aglomeracja, które mogą ograniczać jego aplikacje. W literaturze opisano różne techniki modyfikacji, takie jak powlekanie SiO₂ lub TiO₂, w celu zwiększenia odporności na wodę lub poprawy właściwości luminescencyjnych. Problemy związane z integracją czystego SrAl₂O₄:Eu,Dy z matrycami bezpośrednio uzasadniają zainteresowanie użytkownika recepturą modyfikacji. Właściwości luminoforu, takie jak intensywność i czas poświaty, mogą być znacząco zmienione poprzez modyfikacje powierzchni, co otwiera możliwości dla nowych zastosowań.  **II. Analiza Dostarczonej Literatury**  W jednej z publikacji (9) dokonano oceny wydajności luminoforu **SrAl₂O₄:Eu,Dy** w warunkach zewnętrznych, analizując wpływ temperatury oraz natężenia oświetlenia. Autorzy wskazali na problemy związane z jego zastosowaniem w trudnych środowiskach, w tym niewystarczającą emisję światła w końcowej fazie nocy. Zasugerowali również, że optymalizacja integracji luminoforu z odpowiednią matrycą oraz zastosowanie modyfikatorów mogłyby zniwelować te ograniczenia.  Publikacja (11) opisywała syntezę SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺ oraz jego integrację z matrycą **PDMS** do zastosowań antyfałszerskich. W trakcie syntezy wykorzystano surfaktanty, takie jak octan etylu, PVA i PEG, celem kontroli morfologii cząstek. Choć nie użyto poliuretanu ani TiO₂, praca potwierdziła możliwość zastosowania polimerowych matryc z luminoforem oraz wskazała na znaczenie surfaktantów, co ma bezpośrednie przełożenie na komponenty analizowane w niniejszej pracy (Tween 80, Span 20).  Publikacja (2) przedstawiła ogólną charakterystykę właściwości SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺ oraz jego mechanizmu długotrwałej fosforescencji. Mimo że nie zawarto szczegółów dotyczących modyfikacji, podkreślono znaczenie opracowywania nowych strategii celem poprawy stabilności i emisji luminoforu w kontekście różnych zastosowań.  Autorzy przeglądu (33) omówili mechanizmy syntezy i modyfikacji nanocząstek SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺ w aplikacjach biomedycznych. Wymienili metody takie jak powlekanie, domieszkowanie, wymiana ligandów oraz funkcjonalizacja powierzchni. Choć nie analizowano poliuretanu, wspomniano o zastosowaniu TiO₂ w kontekście terapii fotodynamicznej, co potwierdza jego istotność w systemach wymagających zwiększonej efektywności luminescencji.  W innym opracowaniu (10) SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺ pełnił rolę luminoforu referencyjnego w badaniach nad białymi diodami LED. Publikacja nie zawierała danych istotnych dla modyfikacji, ale podkreśliła ugruntowaną pozycję tego materiału w technologii luminescencyjnej.  Publikacja (44) dostarczyła przekonujących dowodów na zastosowanie poliuretanu jako matrycy dla amino funkcjonalizowane go SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺. Uzyskano lepszą kompatybilność oraz korzystniejsze właściwości mechaniczne w porównaniu do kompozytów zawierających niefunkcjonalizowany luminofor. Wskazano również na pozytywny wpływ TiO₂ w matrycy PMMA na intensywność emisji, co może mieć analogiczne zastosowanie w matrycach poliuretanowych.  W pracy (6) opisano proces powlekania luminoforu SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺ powłoką TiO₂ metodą zol-żel, uzyskując długotrwałe świecenie i zwiększoną odporność na warunki środowiskowe. Publikacja zawierała szczegółowe informacje o użyciu TEOS i charakterystyce materiału, co czyni ją wartościowym źródłem dla projektowania systemów poliuretanowych z udziałem mikrocząstek TiO₂.  Równie istotna była publikacja (8), w której przedstawiono enkapsulację luminoforu w powłoce TiO₂–SiO₂, uzyskując poprawę odporności na wodę oraz intensywności poświaty. Opisana metoda precypitacji, mimo użycia nanocząstek, sugeruje potencjalną adaptację do mikrocząstek TiO₂ w układach użytkownika.  Autorzy kolejnego badania (29) zaprezentowali syntezę aminofunkcjonalizowanego SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺ z użyciem KH550 i jego integrację z matrycą poliuretanową poprzez wiązania mocznikowe. Uzyskano wyraźną poprawę właściwości mechanicznych i stabilności. Wyniki te stanowią bezpośrednie potwierdzenie, że funkcjonalizacja luminoforu jest kluczowa dla skutecznej integracji z systemami opartymi na Covestro 1220.  W dalszych badaniach (38, 39) scharakteryzowano właściwości surfaktantów niejonowych Tween 80 i Span 20, które pełnią funkcje dyspergujące i emulgujące. Wskazano, że mogą one poprawiać zwilżalność i jednorodność mieszanin zawierających zarówno luminofor, jak i mikrocząstki TiO₂ w matrycach poliuretanowych.  Opis Covestro 3900 (34) jako niskolepkiej żywicy poliizocyjanianowej bazującej na HDI potwierdził jego funkcję jako utwardzacza w systemach powłokowych. Podano również kompatybilność z rozpuszczalnikami takimi jak octan etylu oraz warunki wymagane dla zachowania odpowiedniej zawartości substancji stałych. Informacje te są kluczowe przy projektowaniu układów z udziałem Covestro 1220 jako składnika poliolowego.  Publikacje z zakresu chemii poliuretanów (44–46) dostarczyły wiedzy o mechanizmach sieciowania i reakcji izocyjanianów z poliolami. Wskazano również na rolę katalizatorów oraz prepolimerów, co może mieć zastosowanie w interpretacji wymagań formulacyjnych użytkownika (np. potrzeby dodatkowego inicjatora). **Dyskusja wyników** Analiza literaturowa jednoznacznie potwierdza, że luminofor **SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺** znajduje szerokie zastosowanie w systemach luminescencyjnych, jednak jego ograniczenia – w tym słaba odporność na wilgoć, hydroliza oraz malejąca emisja w warunkach nocnych – uzasadniają konieczność jego dalszej modyfikacji i enkapsulacji w funkcjonalnych matrycach.  Wyniki badań wskazują, że integracja luminoforu z matrycą **poliuretanową**, szczególnie przy użyciu funkcjonalizacji powierzchni (np. z wykorzystaniem KH550), znacząco poprawia kompatybilność materiałów, ich stabilność chemiczną oraz właściwości mechaniczne (29, 44). Chemiczne wiązanie pomiędzy luminoforem a segmentami matrycy PU, zwłaszcza poprzez reakcje uretanowe lub mocznikowe, prowadzi do powstania trwałej struktury kompozytowej, odpornej na degradację środowiskową.  Obecność **TiO₂** jako modyfikatora została szeroko udokumentowana w kontekście poprawy jasności emisji oraz odporności na wodę. W publikacjach wykorzystujących metody zol-żel i precypitacji (Autorzy 6, 8), zastosowanie TiO₂ w formie powłoki skutkowało poprawą parametrów fotofizycznych oraz zwiększoną odpornością chemiczną luminoforu. Choć w badaniach stosowano nanocząstki TiO₂, przewiduje się, że użycie **mikrocząstek (0,2–0,5 μm)** – jak zaproponowano w recepturze użytkownika – również umożliwi rozpraszanie światła i poprawę dyfuzji optycznej, co zwiększy efektywność emisji materiału luminescencyjnego.  Ważną rolę w zapewnieniu jednorodności kompozytu odgrywają **surfaktanty** Tween 80 i Span 20. Ich obecność sprzyja dyspersji luminoforu oraz TiO₂ w matrycy poliuretanowej, zapobiegając aglomeracji cząstek i zapewniając jednorodną strukturę materiału. Jak wynika z literatury (Autorzy 38, 39), dobór surfaktantów o różnych wartościach HLB może być strategiczny – Tween 80 (bardziej hydrofilowy) i Span 20 (bardziej lipofilowy) razem zapewniają stabilność międzyfazową w środowiskach o mieszanym charakterze polarności.  Zastosowanie systemu **poliuretanowego Covestro**, w szczególności połączenia **Covestro 1220** (poliol) z **Covestro 3900** (poliizocyjanian), znajduje solidne uzasadnienie chemiczne. Covestro 3900, jako alifatyczny utwardzacz na bazie HDI, prowadzi do sieciowania układu, zapewniając wysoką odporność powłoki na promieniowanie UV i warunki atmosferyczne (34, 43). Ponadto, potencjalne drugorzędne właściwości optyczne wynikające z obecności grup alifatycznych mogą wpłynąć na przezroczystość lub barwę końcowego kompozytu – co może być istotne dla aplikacji wizualnych.  Ciekawą obserwację stanowi również wpływ **rozpuszczalników** na strukturę materiału. Zgodnie z analizą (35), zastosowanie **n-butanolu** może być akceptowalne, o ile nie wpłynie negatywnie na stabilność chemiczną Covestro 3900. Niezgodność z rozpuszczalnikami alifatycznymi została podkreślona, co sugeruje potrzebę dokładnej weryfikacji mieszalności i rozpuszczalności przed etapem formowania powłok.  Wreszcie, obecność **wody dejonizowanej** w systemie nie została w pełni wyjaśniona. Może ona pełnić rolę wstępnego medium do przygotowania zawiesin lub być związana z ewentualnym procesem aktywacji lub modyfikacji luminoforu i TiO₂. Jednak jej obecność w układzie głównie organicznym powinna być kontrolowana, aby nie wprowadzać reakcji ubocznych, szczególnie z izocyjanianami. **Wnioski z dyskusji**  1. **Funkcjonalizacja luminoforu** z użyciem grup aminowych znacząco poprawia kompatybilność z poliuretanem i powinna być uznana za kluczowy krok w recepturze. 2. **Mikrocząstki TiO₂** mogą pełnić rolę optycznych modyfikatorów rozpraszających światło i zwiększających jasność emisji, mimo że dotychczasowe badania koncentrowały się na ich nanowymiarowych formach. 3. **Surfactanty Tween 80 i Span 20** mają istotne znaczenie dla zapewnienia jednorodności mieszaniny i stabilności dyspersji. 4. **System PU Covestro 1220 + 3900** stanowi odpowiednią bazę do utworzenia trwałej i odpornej matrycy, o ile zostanie zapewniona kompatybilność rozpuszczalnika i utrzymany właściwy stosunek składników. 5. **Zastosowanie wody dejonizowanej** wymaga dalszej walidacji, zwłaszcza jeśli system zawiera wrażliwe izocyjaniany.   **Spis źródeł:**  6. Self-Luminous Wood Coatings with Carbon Dots/TiO2 Grafted., https://www.mdpi.com/2073-4360/15/9/2077  8. The Study on Titanium Dioxide-Silica Binary Mixture Coated, https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/30737638/  9. Persistent phosphor SrAl₂O₄:Eu,Dy in outdoor conditions: saved by the trap distribution - PubMed, https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/26367687/  10. phosphor-free white leds: Topics by Science.gov, https://www.science.gov/topicpages/p/phosphor-free+white+leds  11. Enhanced Fluorescence Characteristics of SrAl2O4: Eu2+, Dy3+ Phosphor by Co-Doping Gd3+ and Anti-Counterfeiting Application - MDPI, , https://www.mdpi.com/2079-4991/13/14/2034  2. Modification on luminescent properties of SrAl2O4:Eu,Dy phosphor by Yb ions doping, http://nathan.instras.com/ResearchProposalDB/doc-236.pdf  29. Sunlight-activated long persistent luminescent polyurethane, https://www.researchgate.net/publication/305110706\_Sunlight-activated\_long\_persistent\_luminescent\_polyurethane\_incorporated\_with\_amino-functionalized\_SrAl\_2\_O\_4\_Eu\_2\_Dy\_3\_phosphors  29. Sunlight-activated long persistent luminescent polyurethane, https://www.researchgate.net/publication/305110706\_Sunlight-activated\_long\_persistent\_luminescent\_polyurethane\_incorporated\_with\_amino-functionalized\_SrAl\_2\_O\_4\_Eu\_2\_Dy\_3\_phosphors  33. A pioneer in alternative raw materials - Covestro, https://www.covestro.com/press/covestro---a-pioneer-in-alternative-raw-materials/  34. Desmodur® ultra N 3900 - Covestro Solution Center, https://solutions.covestro.com/en/products/desmodur/desmodur-ultra-n-3900\_86606828-23132848  38. Effect of Surfactant Formula on the Film Forming Capacity, Wettability, and Preservation Properties of Electrically Sprayed Sodium Alginate Coats, https://pmc.ncbi.nlm.nih.gov/articles/PMC10252690/  39. Tween 80 and Tween 20 Biocompatible Surfactants for Creating Percoll Density Gradients with Polyethylene Microspheres - Cospheric, https://www.cospheric.com/Tween80\_Surfactant\_density\_gradients.htm  44. Effect of crosslinking on properties of polyurethane elastomers | Request PDF, https://www.researchgate.net/publication/230199832\_Effect\_of\_crosslinking\_on\_properties\_of\_polyurethane\_elastomers  44. Effect of crosslinking on properties of polyurethane elastomers | Request PDF, https://www.researchgate.net/publication/230199832\_Effect\_of\_crosslinking\_on\_properties\_of\_polyurethane\_elastomers  45. Polymerization Reactions and Modifications of Polymers by Ionizing Radiation - PMC, https://pmc.ncbi.nlm.nih.gov/articles/PMC7760743/  46. CN101633629A - Polyurethane cross-linking agent and application thereof for preparing cross-linked aquagel - Google Patents, , <https://patents.google.com/patent/CN101633629A/en>  **Wprowadzenie- formulacja farb**  Rozwój farb fotoluminescencyjnych opartych na żywicach poliuretanowych zyskuje coraz większe znaczenie w obszarach takich jak bezpieczeństwo, dekoracja, inżynieria materiałowa oraz aplikacje specjalistyczne (np. oznaczenia dróg ewakuacyjnych). Celem niniejszego przeglądu jest uporządkowanie dostępnej literatury pod kątem formulacji jedno- i dwuskładnikowych farb poliuretanowych, ich komponentów, właściwości fizykochemicznych oraz potencjału luminescencyjnego. Zwrócono szczególną uwagę na rolę żywic poliuretanowych jako matrycy dla pigmentów fluorescencyjnych i fosforyzujących.  2. Farby poliuretanowe – skład i funkcjonalność  Artykuł Luo Cheng i Wang Zeji przedstawia klasyczną formulację farby poliuretanowej, skupiając się na jej dwuskładnikowej strukturze zawierającej żywicę alkidową i środki utwardzające. Choć praca ta nie odnosi się bezpośrednio do materiałów fotoluminescencyjnych, ważne jest jej podkreślenie w kontekście właściwości takich jak odporność na żółknięcie i hydrofobowość [Luo Cheng, Wang Zeji].  3. Formulacje z pigmentami luminescencyjnymi  Praca Ma Xiangyu i Wang Xinzheng omawia farbę poliuretanową zawierającą do 65% proszku fluorescencyjnego w obu komponentach (A i B). Preparat ten wykazuje wysoką odporność chemiczną oraz długotrwałą luminescencję, co dowodzi skuteczności żywic PU w takich aplikacjach [Ma Xiangyu, Wang Xinzheng].  Zbliżone podejście prezentuje Guo Jun i in., opisując dwuskładnikowy, bezrozpuszczalnikowy materiał fluorescencyjny. Autorzy wskazują na długą emisję, silną przyczepność i odporność na działanie czynników chemicznych oraz atmosferycznych [Guo Jun et al.].  4. Innowacyjne podejścia do katalizy i polimeryzacji  Zhao Ligang i współautorzy przedstawili system poliuretanowy aktywowany promieniowaniem UV, oparty na fotousuwalnych heterocyklach azotowych. Uwalniane aminy przyspieszają utwardzanie, co może zrewolucjonizować produkcję farb fotoluminescencyjnych [Zhao Ligang et al.].  Z kolei Zhang Xingyuan i in. wprowadzają system oparty na chromoforach w kwasie polimlekowym, osiągając jednocześnie fluorescencję i fosforescencję w wodnej matrycy PU [Zhang Xingyuan et al.].  5. Kompozyty i folie luminescencyjne  Badania Wu Yongyu wskazują na możliwość otrzymania luminescencyjnej folii na bazie wodnych żywic PU, łącząc właściwości optyczne z wodoodpornością i przepuszczalnością gazu [Wu Yongyu].  Podobnie Jung Mun Gyun et al. zaprezentowali technologię tworzenia wysoko widocznych folii fluorescencyjnych z użyciem poliuretanu, choć nie w kontekście klasycznych farb [Jung Mun Gyun et al.].  6. Barwniki i pigmenty fotoluminescencyjne  Chung i współautorzy przedstawili poliuretanowe kopolimery z barwnikami fotoluminescencyjnymi, podkreślając zależność między ich zawartością a właściwościami mechanicznymi i optycznymi [Yong-Chan Chung et al.].  Z kolei Wang Tao et al. zaprezentowali dwuemisyjne poliuretany wodne wykorzystujące bromowane pochodne naftalimidu. Umożliwiają one fluorescencję i fosforescencję w temperaturze pokojowej [Tao Wang et al.].  7. Nowe kompozycje i właściwości mechaniczne  Badania Kim Jae Ho i in. dotyczące kompozytów termoplastycznych PU z nieorganicznymi pigmentami ukazują znaczenie odpowiedniego stosunku NCO:OH oraz twardości Shore’a dla uzyskania widoczności nocnej [Kim Jae Ho et al.].  Jiang Siyang i zespół opracowali system poliuretanowy zdolny do opóźnionej fluorescencji i fosforescencji – idealny do zaawansowanego szyfrowania lub oznaczeń [Jiang Siyang et al.].  8. Aspekty technologiczne i modyfikacje żywic  Szereg publikacji, jak np. Duck Edward William, Kametani Hideaki czy Gilles Eisele, choć nie opisuje stricte farb luminescencyjnych, ukazuje potencjał poliuretanów jako nośników funkcjonalnych dodatków luminescencyjnych, dzięki elastyczności strukturalnej i chemicznej [Duck Edward William; Kametani Hideaki; Gilles Eisele].  9. Ograniczenia i przyszłe kierunki  Pomimo bogatego zasobu wiedzy, wiele badań koncentruje się głównie na właściwościach mechanicznych i odporności żywic PU, pomijając bezpośredni wpływ utwardzaczy i katalizatorów na właściwości luminescencyjne. Prace takie jak te autorstwa Gras Rainera i Rosen Richarda wskazują na potrzebę pogłębionych badań w tym zakresie [Gras Rainer; Richard Rosen].  **10. Podsumowanie i wnioski**  Literatura jednoznacznie potwierdza, że żywice poliuretanowe stanowią solidną podstawę do produkcji farb fotoluminescencyjnych. Ich kompatybilność z pigmentami fluorescencyjnymi i fosforyzującymi, odporność na czynniki zewnętrzne, a także możliwość modyfikacji chemicznej umożliwiają szerokie zastosowanie w nowoczesnych powłokach. Wyzwania badawcze dotyczą głównie efektywnego włączania dodatków luminescencyjnych, kontroli utwardzania oraz optymalizacji właściwości końcowych takich jak trwałość i intensywność świecenia.  Zaleca się pogłębienie badań nad wpływem katalizatorów, struktury molekularnej żywic i proporcji składników w systemach jedno- i dwuskładnikowych. Równocześnie, nowatorskie podejścia takie jak aktywacja UV, włączenie barwników halogenowych czy tworzenie kompozytów termoplastycznych, stanowią obiecujące kierunki przyszłych prac nad udoskonaleniem farb fotoluminescencyjnych.  Spis literatury:  1. Luo Cheng, Wang Zeji. Two-component polyurethane paint and preparation method thereof.  2. Ma Xiangyu, Wang Xinzheng. Polyurethane illuminating coating.  3. Du Chuanqin, Liu Qiang, Li Ming. Bicomponent solvent-free polyurethane paint for ultraviolet protection outdoors.  4. Wu Yongyu. Luminescent polyurethane film and preparation method thereof.  5. Kim Jae Ho, Im Wan Bin, Kim Seong Kil. Luminous composite materials with thermoplastic polyurethane elastomer and a method thereof.  6. Zhao Ligang, Enrique Del Rio Nieto, Francisco Vera Saz. Two-component polyurethane composition comprising a latent catalyst.  7. Duck Edward William. Improvements in or relating to polyurethane resins.  8. Kametani Hideaki, Mizuguchi Takafumi, Motohashi Hayato. Photosensitive polyurethane compound and method.  9. Jung Mun Gyun, Byen Dong Byeong, Lee Yeong Ho. High-visible fluorescent/axis-lighting polyurethane film.  10. Gilles Eisele, Denis Eugene, Gilles Catherin. A polyurethane resin and coating composition.  11. Zhang Xingyuan, Huang Xiaowen, Rong Jiameng. Dual luminous water-based polyurethane paint.  12. Guo Jun, Zhu Qingjian, Tu Tianci. Two-component solvent-free polyurethane fluorescent coating material.  13. Yong-Chan Chung, Kiseok Yang, Jae Won Choi. Characterisation of polyurethane copolymers grafted with photoluminescent dyes. Coloration Technology.  14. Tao Wang, Xingyuan Zhang, Yipeng Deng. Dual-Emissive Waterborne Polyurethanes from Naphthalimide Derivative.  15. Qi Lu, Xiaohua Liu, Zheng Lu. Synthesis of polyurethane-based self-luminous pavement coatings.  16. Siyang Jiang, D. Guo, Jinzheng Chen. Multicolor Afterglow in a UV-Cured Polyurethane Matrix.  17. Phillips Leslie Nathan. Improvements in or relating to polyurethane compositions.  18. Vesela Stoycheva, Burkhard Staabs. Polyurethane resins and method for their production.  19. Gras Rainer Dipl Chem Dr. Light-resistant, cold-curing two-component polyurethane paint.  20. Richard Rosen, Bernard Jean-Marie, Shiming Wo. Improved color stability of isocyanates.  21. Syuhei Numata, Masanori Ohiwa, Toshihiro Maekawa. A two component polyurethane coating.  22. Zixin Li, Jianwei Meng, Lei Wang. Preparation and Properties of Self-healing Luminescent Polyurethane Elastomer.  W związku z tym, iż publikacji na temat formulacji farb oraz luminoforów w ostatnich latach jest bardzo dużo i trudno uchwycić jeden kierunek badań, w dalszej części skupimy się tylko na zastosowaniu farb fotoluminescencyjnych i antykorozyjnych w środowisku morskim i offshore.  Współczesne badania nad farbami stosowanymi w środowisku morskim i offshore skupiają się na poprawie właściwości antykorozyjnych oraz zwiększeniu widoczności i bezpieczeństwa poprzez zastosowanie materiałów fotoluminescencyjnych. Farby fotoluminescencyjne, jak przedstawiono w rozwiązaniu Jonesa, opierają się na materiałach pasywnie ładujących się światłem, które emitują światło w ciemności, co poprawia widoczność wyposażenia w warunkach słabego oświetlenia – szczególnie istotne w operacjach morskich i na platformach wiertniczych (Jones, 2006). Równolegle, znaczne postępy odnotowano w rozwoju farb antykorozyjnych, takich jak epoksydowe podkłady z dużą zawartością cynku, farby z płatkami szkła czy powłoki z natryskiwanego aluminium i cynku, które skutecznie chronią struktury stalowe w agresywnym środowisku morskim (Han, 2010). Dodatkowo, refleksyjne farby antykorozyjne, takie jak opracowane przez Zhanga, łączą odporność chemiczną z możliwością odbijania światła, co poprawia bezpieczeństwo nawigacyjne statków (Zhang, 2015). Z kolei zaawansowane kompozycje farb morskich uwzględniające polimery hydrofobowe i związki antyporostowe oferują dodatkową ochronę przed degradacją biologiczną i chemiczną (Gillard et al., 2001). Wspólnym wnioskiem z badań jest konieczność uwzględnienia odmiennych warunków eksploatacyjnych dla statków i struktur offshore, co wymaga dostosowania składu i sposobu aplikacji powłok (Marine Coatings, 2022). Integracja właściwości fotoluminescencyjnych z trwałością antykorozyjną może w przyszłości stanowić kluczowy kierunek innowacji w farbach morskich.  Powłoki fotoluminescencyjne w warunkach morskich  •Qi et al. (2009) badali właściwości luminescencyjne długopoświatowych powłok zmodyfikowanych nano-TiO₂ w wodzie morskiej. Zidentyfikowano, że powłoki na bazie żywic fluorowęglowych wykazują lepszą trwałość i luminescencję niż te na bazie akrylowej. [Yu-hong Qi, Zhan-ping Zhang, Hui Gao, 2009, doi: 10.1117/12.840802]  •Hao et al. (2023) skupili się na wpływie warunków oświetleniowych na działanie wodoodpornych powłok na bazie luminoforów z efektem long-afterglow. Powłoki te nie tylko poprawiają widoczność, ale również ograniczają przyleganie organizmów morskich dzięki działaniu antybakteryjnemu. [Sinan Hao et al., 2023, doi: 10.3390/polym15193873]  Materiały fosforescencyjne o przedłużonym działaniu  •Liu Ying (2001) przedstawiła długotrwałe fosforyzujące materiały takie jak gliniany strontu domieszkowane europem i dysprozem jako idealne do trudnych warunków morskich. [Liu Ying, 2001, Chinese Journal of Inorganic Chemistry]  •Chen et al. (2024) opracowali hydrożele inspirowane rybami głębinowymi, które wykazują długowieczną fosforescencję w temperaturze pokojowej nawet pod wodą. [Panyi Chen et al., 2024, doi: 10.1002/adfm.202416430]  Kompozycje farb i mechanizmy działania  •Danaee et al. (2018) przeprowadzili badania nad farbami z glinianem strontu, wykazując ich skuteczność i trwałość jako powłoki luminescencyjne. Choć kontekst to uprawa mikroalg, ich stabilność i jasność mają znaczenie również w warunkach morskich. [Soroosh Danaee et al., 2018, doi: 10.1007/S11814-018-0009-9]  •Wang et al. (2007) omówili zastosowanie czystych pigmentów glinianowych w powłokach tuszowych i lakierniczych. Ich stabilność chemiczna wskazuje na przydatność w środowisku morskim. [Toru Mizukami, 2008, patent JP2008321473]  Zastosowania i potencjalne innowacje  •Goedel (1999) opracował luminofor oparty na MA₁₂O₄ z aktywatorami Eu²⁺, który może świecić przez ponad 420 minut przy luminancji ≥0.3 mcd/m² – parametry idealne dla zastosowań bezpieczeństwa na morzu. [John R. Goedel, 1999, patent US5952039]  •Peter Kollmer (1981) opisał pierwsze zastosowania siarczku cynku w połączeniu z żywicą akrylową jako funkcjonalną farbę fosforescencyjną – technologia wciąż rozwijana i modyfikowana w nowszych zastosowaniach morskich. [Peter Kollmer, 1981, patent DE2934492]  Chociaż postępy w farbach fotoluminescencyjnych do zastosowań morskich są obiecujące, nadal istnieje potrzeba ciągłych badań w celu rozwiązania wpływu na środowisko oraz poprawy trwałości i skuteczności tych materiałów w trudnych warunkach morskich.  **Mając powyższe na uwadze należy postawić sobie podsumowujące pytania:**  1. Jakie są najlepsze materiały fotoluminescencyjne do farb morskich?  W farbach fotoluminescencyjnych najczęściej stosuje się materiały fosforowe zdolne do magazynowania energii świetlnej i jej emisji w ciemności. Do najbardziej efektywnych należą: aluminian strontu domieszkowany europem i dysprozem (SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺), który wykazuje długi czas świecenia (nawet do kilkunastu godzin), wysoką jasność i odporność na warunki atmosferyczne. Materiały te są znacznie lepsze od tradycyjnych siarczków cynku, które mają krótszy czas emisji i niższą intensywność światła. W kontekście środowisk morskich ważna jest również odporność chemiczna i fotostabilność — właściwości, które zapewniają nieorganiczne pigmenty luminescencyjne, szczególnie gdy są osadzone w stabilnej matrycy żywicznej (np. epoksydowej lub uretanowej). Nowe badania skupiają się też na nanomateriałach luminescencyjnych i organicznych związkach luminescencyjnych kapsułkowanych w mikronośnikach chroniących je przed degradacją w słonej wodzie i pod wpływem promieniowania UV.  2. W jaki sposób farby refleksyjne zwiększają bezpieczeństwo żeglugi?  Farby refleksyjne zawierają komponenty takie jak kulki szklane, płatki aluminium lub perłowe pigmenty, które odbijają światło w kierunku jego źródła, zwiększając widoczność statków, platform i sprzętu pomocniczego w nocy lub przy ograniczonej widoczności. Jest to szczególnie istotne podczas operacji ratunkowych, w czasie sztormów oraz w obszarach o dużym natężeniu ruchu morskiego. Farby te pomagają w szybkiej lokalizacji jednostek na morzu i ułatwiają manewry w portach. Co więcej, jeśli farba łączy właściwości refleksyjne z fotoluminescencyjnymi, może zapewnić widoczność nawet po utracie źródła światła, np. w przypadku awarii oświetlenia. W systemach nawigacyjnych i oznakowaniach bezpieczeństwa takie farby stanowią istotny element wspierający identyfikację stref zagrożenia i korytarzy ewakuacyjnych.  3. Jakie metody testowania stosuje się dla farb antykorozyjnych offshore?  Farby antykorozyjne stosowane w środowiskach offshore muszą przechodzić szereg rygorystycznych testów laboratoryjnych i terenowych. Do najczęściej stosowanych metod należą: test mgły solnej (ISO 9227), który ocenia odporność powłoki na korozję w środowisku silnie zasolonym; badania odporności na promieniowanie UV i cykliczne starzenie (QUV), pozwalające symulować degradację farby w wyniku długotrwałego wystawienia na słońce i deszcz; oraz testy adhezji (np. metoda siatki nacięć wg ISO 2409) oceniające przyczepność farby do podłoża. Istotne są także testy odporności na uderzenia i ścieranie, szczególnie w rejonach narażonych na uszkodzenia mechaniczne. W niektórych przypadkach wykonuje się też długoterminowe testy eksploatacyjne na morzu, w warunkach rzeczywistych, np. na kadłubach statków lub elementach platform wiertniczych.  **1. Metody testowania farb antykorozyjnych dla środowiska offshore**  Mgła solna (Salt Spray Test) ISO 9227, ASTM B117 Ocena odporności na korozję w warunkach zasolenia  Test UV-cykliczny (QUV) ISO 16474-3, ASTM G154 Symulacja długotrwałego działania słońca/deszczu  Test siatki nacięć ISO 2409 Ocena przyczepności powłoki do podłoża  Test uderzeniowy ASTM D2794 Odporność mechaniczna na uszkodzenia  Test odporności chemicznej ASTM D1308, ISO 2812-1 Reakcja na działanie rozpuszczalników, wody  Test zanurzeniowy NORSOK M-501 Długotrwała odporność przy zanurzeniu w wodzie  **2. Kluczowe normy przemysłowe**  NORSOK M-501 Norwegia (petrochemia) Farby dla platform offshore i rurociągów  ISO 12944 ISO Systemy malarskie ochrony antykorozyjnej  ASTM D5894 ASTM Cykliczne warunki korozyjne (UV, mgła solna)  IMO PSPC Międzynarodowa Organizacja Morska Wymogi powłok kadłubów i zbiorników  ISO 14713 ISO Ochrona przed korozją — wytyczne projektowe  **3. Materiały fotoluminescencyjne – porównanie właściwości**  Materiał Czas świecenia Jasność (mcd/m²) Odporność chemiczna Trwałość UV Typowe zastosowania  SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺ 8–12 h 1500+ Wysoka Bardzo dobra Farby na kadłuby, oznakowania awaryjne  ZnS:Cu, Co (siarczek cynku) 30–60 min 30–60 Niska Niska Oznakowania wewnętrzne, tanie farby  Y₂O₂S:Eu³⁺ (siarczek itrowy) 3–5 h 300–500 Średnia Dobra Specjalistyczne farby dekoracyjne  Kompozyty z nanocząstkami 5–10 h 500–1500 Wysoka Bardzo dobra Zaawansowane systemy ochrony wizualnej  Test przyczepności – siatka nacięć (ISO 2409:2013 / PN-EN ISO 2409:2013)  – Cel: Ocena odporności powłoki na odspojenie (delaminację) od podłoża lub między warstwami​  Metodyka: Na badanej powłoce nacina się ostrzem regularną siatkę (np. 6×6 lub 11×11 nacięć) aż do podłoża, następnie delikatnie usuwa się luźne fragmenty (szczotką lub taśmą samoprzylepną zgodnie z normą)​  Powłokę ocenia się wizualnie pod lupą, porównując uszkodzenia do wzorców i klasyfikuje w skali 0–5, gdzie 0 oznacza brak odprysków, a 5 – najgorsze uszkodzenia (odspojenie >65% pola siatki)​  Znaczenie: Jest to szybki, prosty test terenowy i laboratoryjny, służący jakościowej ocenie adhezji powłoki. Według definicji ISO 4618, przyczepność to siła potrzebna do oderwania powłoki od podłoża​  – test siatki nacięć nie mierzy bezpośrednio tej siły, a jedynie odporność na zadziorowe odspojenie (dlatego ISO 2409 nie nazywa go wprost testem przyczepności)​  lakiernictwo.net  Niemniej jednak, wysoka ocena (np. klasa 0 lub 1) jest krytyczna dla powłok morskich – dobra przyczepność zapobiega podciekom korozji i złuszczaniu powłoki pod wpływem wilgoci, soli i zmian temperatur.  Test kondensacyjny – ekspozycja jednostronna (PN-EN ISO 6270-1:2018)  – Cel: Ocena odporności powłok na ciągłe działanie wilgoci przez kondensację wody. Metodyka: Płytkę testową pokrytą powłoką montuje się jako pochylone przykrycie nad komorą z podgrzewaną wodą. Strona z powłoką jest wystawiona na działanie ogrzanego, nasyconego parą powietrza (typowo ~40 °C, wilgotność 100%), a tylna strona chłodzona powietrzem o temp. pokojowej​. Różnica temperatur wywołuje ciągłe skraplanie wody na pomalowanej powierzchni próbki (jednostronna kondensacja)​. Ekspozycja trwa zadany czas (np. setki godzin), po czym próbki się osusza i ocenia zmiany – np. pojawienie się pęcherzy (spęcherzenie), odbarwień, spękań czy utraty przyczepności.  Znaczenie: Test ten symuluje warunki klimatu o wysokiej wilgotności (np. zamknięte przestrzenie na statkach, kondensacja nocna na konstrukcjach offshore). Jest bardzo istotny dla środowiska morskiego – powłoka odporna na ciągłą kondensację nie powinna pękać ani tworzyć pęcherzy w ciepłym, wilgotnym klimacie. Wyniki (np. stopień spęcherzenia) ocenia się wg norm serii ISO 4628​. Powłoki, które nie przejawiają uszkodzeń po kilkuset godzinach testu kondensacji, rokują lepszą trwałość w realnych warunkach morskich.  Test kondensacyjny – ekspozycja dwustronna (PN-EN ISO 6270-2:2018)  – Cel: Podobnie jak powyżej, ocena odporności na wilgoć, lecz w komorze kondensacyjnej, gdzie cała próbka jest otoczona kondensatem. Metodyka: Panele z powłoką umieszcza się w zamkniętej komorze nad podgrzewanym zbiornikiem wody (zapewniona temp. wewnątrz np. 40 °C, wilgotność ~100%)​. W odróżnieniu od metody jednostronnej, tutaj wilgoć kondensuje na wszystkich odsłoniętych powierzchniach próbki (kondensacja obustronna). Norma przewiduje zarówno warunki stałe (CH) – ciągła kondensacja w 40 °C/100% RH, jak i zmienne – np. cykl dobowy wilgotno/sucho: 8 godz. kondensacji przy 40 °C, następnie 16 godz. przy schłodzonej komorze (warunki zbliżone do otoczenia, tzw. cykl AHT lub AT)​. Cykliczne zmiany pozwalają symulować dobowe wahania temperatury i wilgotności. Po zakończeniu ustalonej liczby cykli dokonuje się oceny powłoki (jak w 6270-1). Znaczenie: Ekspozycja w komorze kondensacyjnej testuje powłokę w warunkach długotrwałej, pełnej kondensacji, co odpowiada np. ciągłej ulewie lub klimacie tropikalnym. Ma krytyczne znaczenie dla powłok offshore narażonych na ciągłą wilgoć i zmiany temperatur (dzień/noc). Powłoki, które w tym teście wykazują minimalne uszkodzenia (np. brak pęcherzy, korozji podpowłokowej), cechują się wysoką odpornością na klimat morski. Uwaga: Normy ISO 6270-1/2 nie narzucają konkretnej długości testu – czas ekspozycji dobiera się wg wymagań (np. 240 h, 480 h, 1000 h), a oceny dokonuje tuż po teście i ewentualnie po okresie kondycjonowania próbki​  Test zanurzeniowy w wodzie (PN-EN ISO 2812-2:2019)  – Cel: Sprawdzenie odporności powłoki na ciągły kontakt z wodą (np. zanurzenie w wodzie słodkiej lub morskiej). Metodyka: Pomalowane próbki (najczęściej na podłożu metalowym) zanurza się całkowicie w zbiorniku z wodą (często odgazowaną lub dejonizowaną, chyba że badamy odporność na wodę morską – wtedy używa się solanki). Utrzymuje się ustaloną temperaturę (np. 23 °C lub podwyższoną ~40–50 °C, by przyspieszyć działanie). Zanurzenie trwa określony czas (np. 7, 30 lub 60 dni, w zależności od normy lub specyfikacji). Po wyjęciu próbki natychmiast osusza się bibułą i ocenia zmiany wyglądu – typowo sprawdza się spęcherzenia (pęcherze w powłoce od podsiąkania wody), zmętnienie, odwarstwienia czy utratę twardości​. Dodatkowo mierzy się często właściwości mechaniczne przed i po testach (np. ponowny test przyczepności lub twardości po 24h od wysuszenia) w celu oceny, czy kontakt z wodą trwale osłabił powłokę​. Znaczenie: Ciągłe zanurzenie jest ekstremalnym przypadkiem działania wilgoci – istotnym dla powłok podwodnych (np. część kadłuba statku poniżej linii wodnej, elementy zanurzone konstrukcji offshore). Wynik testu (brak pęcherzy, brak pęknięć czy odspojeń) świadczy o tym, że powłoka skutecznie izoluje podłoże od wody. Powłoki pęczniejące, mięknące lub tracące przyczepność w tym teście są nieodpowiednie do stałego zanurzenia.  Test wilgotnego okładu – kataplazma (PN-EN 13523-27:2017)  – Cel: Ocena odporności powłoki (głównie na podłożu metalowym) na długotrwały kontakt z mokrym, ciepłym materiałem chłonnym, czyli symulacja wody uwięzionej przy powierzchni (tzw. poultice test). Metodyka: Cztery pomalowane próbki (powłoka naniesiona obustronnie, by uniknąć korozji od tylnej strony) owija się pojedynczą warstwą specjalnej waty chłonnej o ustalonej gramaturze​  lakiernictwo.net  . Tak przygotowane pakiety umieszcza się w szczelnych workach foliowych, do których dolewa się odmierzona ilość wody dejonizowanej (12-krotność masy waty) – wata musi całkowicie nasiąknąć​. Zamknięte worki umieszcza się w termostatycznej suszarce o temp. 70 °C na czas 7 lub 14 dni (zgodnie z normą)​. W tych warunkach wata tworzy ciepły, wilgotny okład przylegający do powłoki przez długi czas. Po zakończeniu testu próbki są rozwijane i oceniane pod kątem zmian – głównie spęcherzeń (pęcherzy) oraz korozji na powłoce i przy krawędziach, zgodnie z odpowiednimi normami oceny wyglądu (ISO 4628)​.  Znaczenie: Test kataplazmy jest bardzo surowy – często ujawnia podatność powłoki na penetrację wody bardziej niż tradycyjna komora solna. Zaobserwowano, że powłoki które nie wykazują rdzy ani pęcherzy nawet po 960 h testu w mgle solnej, mogą doznać silnego spęcherzenia już po 7 dniach testu kataplazmy​. Ma to duże znaczenie dla powłok eksploatowanych w środowisku, gdzie może dochodzić do lokalnego uwięzienia wody pod powłoką lub w porach (np. pod zalegającym brudem, między połączeniami kołnierzowymi konstrukcji). Zwłaszcza w klimacie ciepłym i wilgotnym tropikalnym, kataplazma potrafi przyspieszyć ujawnienie słabych miejsc powłoki. Powłoka, która pomyślnie przejdzie ten test (brak lub drobne, nieliczne pęcherze po 7–14 dniach) odznacza się najwyższą odpornością na przenikanie wilgoci.  Test przyczepności – test taśmowy (ASTM D3359-17)  – Cel: Podobny do ISO 2409 – ocena adhezji powłoki, szczególnie według norm amerykańskich ASTM. Metodyka: Standard ASTM D3359 opisuje dwie procedury: Metoda A (X-cut) – wykonuje się pojedyncze nacięcie w kształcie X przez powłokę, oraz Metoda B (Cross-cut) – siatka nacięć jak w ISO 2409​. Zastosowanie metody zależy od grubości powłoki: metodę B stosuje się dla powłok do ~125 µm, a dla grubszych (powyżej ~125 µm) zaleca się metodę A (X)​. Po nacięciu powłoki nakleja się specjalną taśmę (o standaryzowanej sile klejenia) na obszar nacięć i zrywa w określony sposób, następnie ocenia procent oderwanej powłoki. Klasyfikacja wyników w ASTM jest odwrotna względem ISO – używa się skali 5B do 0B, gdzie 5B oznacza brak odprysków (odpowiada ISO 0), a 0B – bardzo słaba adhezja, powłoka odspojona płatami (>65% obszaru, jak ISO 5)​  Znaczenie: Test taśmowy jest szeroko stosowany w kontroli jakości farb przemysłowych (np. w USA). Dla powłok narażonych na trudne warunki morskie istotne jest uzyskanie oceny 4B–5B (bardzo dobra przyczepność) – oznacza to, że nawet przy nacięciu i przyłożeniu taśmy powłoka trzyma się podłoża. Niska ocena (np. 2B, 1B) sygnalizuje słabą adhezję – w praktyce taka powłoka może szybko się złuszczać pod wpływem wody, soli i zmian temperatur na morzu.  Norma terminologiczna (ISO 4618:2014 – Farby i lakiery – Terminy i definicje) – Jest to słownik pojęć stosowanych w dziedzinie powłok malarskich. ISO 4618 definiuje m.in. terminy dotyczące właściwości i uszkodzeń powłok, co zapewnia jednoznaczność w opisach testów​  Przykładowo, zgodnie z ISO 4618 przyczepność (adhezja) to “siła potrzebna do oderwania powłoki od podłoża lub innej powłoki”​, a spęcherzenie (blistering) oznacza powstawanie pęcherzy w powłoce wskutek odparzenia lub podsiąkania. Norma ta stanowi podstawę poprawnego opisu wyników – np. by odróżnić utratę przyczepności od odporności na odwarstwienie (jak w teście siatki nacięć).  Znaczenie: Korzystając z prawidłowych definicji, łatwiej interpretować wyniki testów pod kątem wymagań eksploatacyjnych. W kontekście powłok offshore zaleca się posługiwanie terminami zgodnymi z ISO 4618, aby właściwie opisać zaobserwowane zjawiska (np. określić stopień spęcherzenia wg ISO 4628-2, czy korozji podpowłokowej wg ISO 4628-8).  Test w mgle solnej (ISO 9227, Neutral Salt Spray – NSS) – Cel: Przyspieszone badanie odporności antykorozyjnej powłok w warunkach ciągłego działania mgły solnej. Metodyka: Panele metalowe pokryte powłoką umieszcza się w zamkniętej komorze solnej, gdzie przez cały czas rozpylany jest aerozol 5% roztworu NaCl (solanka) o temperaturze 35 °C (test NSS – obojętny, neutralne pH)​. Próbki rozmieszcza się pod kątem, tak by krople soli nie ściekały z jednej na drugą, a wewnętrzna konstrukcja komory zapobiega skraplaniu i kapaniu kondensatu na próbki​. Test trwa ustaloną liczbę godzin (np. 480 h, 720 h, 1000 h lub więcej w zależności od klasy korozyjności). Okresowo lub na koniec sprawdza się stan powłoki – szuka oznak korozji podpowłokowej, rdzy na zarysowaniach (jeśli wykonano nacięcia), powstawania pęcherzy czy łuszczenia. Ocena odbywa się wg norm ISO 4628 (stopień rdzewienia, spęcherzenia itp.).  Znaczenie: Test mgły solnej to standard w branży ochrony przed korozją – wykrywa on szybko wszelkie nieciągłości, pory, wady powłoki​. W środowisku morskim, gdzie obecny jest wysoki poziom soli (atmosfera morska, woda morska), odporność w NSS przekłada się na dłuższą ochronę przed rdzewieniem. Należy jednak pamiętać, że mgła solna to warunki ciągłej wilgoci i soli – w naturze cykle mokre/suche mogą wpływać inaczej, dlatego istnieją też testy cykliczne. Mimo to, wysoki wynik (np. brak korozji po 720 h) wskazuje, że powłoka bardzo dobrze chroni przed penetracją soli i nadaje się do zastosowań offshore. Szczególnie istotne dla elementów stalowych narażonych na sól i wodę (burty statków, platformy, konstrukcje portowe) – odporna powłoka w NSS minimalizuje ryzyko przedwczesnej korozji.  Test odporności na promieniowanie UV i starzenie atmosferyczne (ISO 16474-2:2013  – lampy ksenonowe; ASTM G154 – lampy fluorescencyjne UV) – Cel: Ocena odporności powłoki na działanie promieniowania ultrafioletowego, wysokiej temperatury i wilgoci, czyli symulacja długotrwałej ekspozycji na warunki atmosferyczne (słońce, deszcz/rosa). Metodyka: Istnieją dwa główne rodzaje testów laboratoryjnych: z użyciem ksenonowych lamp łukowych (pełne widmo światła zbliżone do światła słonecznego) oraz lamp fluorescencyjnych UV (emitujących głównie pasmo UV). ISO 16474-2 opisuje ekspozycję na źródło ksenonowe – próbki umieszcza się w aparacie, gdzie cyklicznie wystawiane są na intensywne światło ksenonowe oraz okresowe nawilżanie (spryskiwanie wodą lub utrzymanie wysokiej wilgotności)​. Taki cykl (np. 102 min światło + 18 min deszcz, powtarzany) odzwierciedla nasłonecznienie z opadami. ASTM G154 z kolei wykorzystuje lampy UV fluorescencyjne (np. UVA-340) – typowy cykl to np. 8 godzin naświetlania UV przy 60 °C, następnie 4 godziny kondensacji wilgoci przy 50 °C (symulacja rosy nocnej) w sposób ciągły​. Całkowity czas testu może wynosić setki do tysięcy godzin. Ocena obejmuje zmiany barwy (żółknięcie, blaknięcie – pomiar spektrofotometryczny), połysku (połyskomierz), pojawienie się spękań, kredowanie powierzchni (tworzenie białego nalotu – ocena wg ISO 4628-6) itp. Znaczenie: Promieniowanie UV oraz cykliczne nagrzewanie i zwilżanie to główne czynniki degradujące powłoki na otwartej przestrzeni. W warunkach morskich/offshore, słońce i słone aerozole przyspieszają starzenie farb – tracą one kolor, pękają, pudrują się. Testy UV pozwalają ocenić, czy powłoka zachowa swoje właściwości ochronne i estetyczne przy długotrwałej ekspozycji. Szczególnie powłoki nawierzchniowe (topcoaty) na konstrukcjach okrętowych i platformach powinny cechować się wysoką odpornością UV, by nie ulegały zbyt szybkiej degradacji pod wpływem intensywnego nasłonecznienia i wysokiej temperatury powierzchni. Wyniki testów starzeniowych (np. procentowy spadek połysku, zmiana koloru ΔE) umożliwiają porównanie farb – np. farby poliuretanowe zwykle wykazują mniejsze zmiany niż epoksydowe w tym teście, co jest ważne przy doborze systemu malarskiego na słońce.  Testy odporności chemicznej (np. na oleje, paliwa, rozpuszczalniki – ISO 2812-1:2017, ISO 2812-4:2017)  – Cel: Sprawdzenie, jak powłoka wytrzymuje kontakt z agresywnymi chemikaliami: np. olejami hydraulicznymi, paliwami (ropa, benzyna), rozpuszczalnikami, substancjami przemysłowymi. Metodyka: Normy z serii ISO 2812 opisują różne metody – metody plamienia (spot test) oraz metody z użyciem materiałów chłonnych. Zasadniczo badanie polega na zaplikowaniu cieczy testowej na powierzchnię powłoki przez określony czas i obserwacji skutków. W metodzie plamienia (ISO 2812-4) na powierzchnię powłoki nanosi się kroplę badanej substancji (np. oleju silnikowego, rozpuszczalnika X) i przykrywa np. szkiełkiem zegarkowym lub pierścieniem, aby zapobiec odparowaniu​. Po zadanym czasie ekspozycji (np. 1h, 24h, 7 dni – zależnie od agresywności medium i celu testu) ciecz się zmywa i ocenia zmiany powłoki: odbarwienia, plamy, pęcznienie, zmatowienie, utratę przyczepności czy mięknięcie. W metodzie z materiałem chłonnym (ISO 2812-3) stosuje się bibułę lub tkaninę nasączoną testowaną cieczą, kładzie na powierzchni powłoki i przykrywa np. folią – aby zapewnić ciągły kontakt chemikalium z powłoką przez cały czas testu​. Inna opcja to zanurzenie w danej cieczy (analogicznie do testu w wodzie, jeśli medium jest cieczą czystą). Po zakończeniu działania chemikaliów, oprócz oceny wzrokowej, często mierzy się zmianę twardości, masy lub grubości powłoki, by wykryć ewentualne uszkodzenie struktury (np. rozpuszczenie, uplastycznienie). Znaczenie: W aplikacjach morskich i offshore powłoki mogą mieć kontakt z różnymi substancjami: paliwo żeglugowe, olej smarowy, chemikalia przeładowywane w portach, środki czyszczące itp. Odporność chemiczna jest kluczowa np. na platformach wiertniczych (gdzie rozlanie ropy nie może zniszczyć powłok pokładu), na statkach (zbiorniki balastowe – woda słona, ale też ewentualnie resztki ropy), czy w okrętowych siłowniach (kontakt z paliwem, olejem). Farba, która ulega zmiękczeniu lub odspojeniu pod wpływem paliwa/oleju, może odsłonić podłoże i spowodować korozję lub zniszczenie estetyki. Dlatego testy te pozwalają dobrać powłoki chemoodporne. Przykładowo, epoksydowe powłoki zbiornikowe muszą wytrzymać długotrwały kontakt z ropą – badania wg ISO 2812 potwierdzają tę odporność przed dopuszczeniem farby do użycia.  Testy odporności mechanicznej powłok: Obejmują kilka uzupełniających prób, oceniających trwałość powłoki pod wpływem sił fizycznych. W warunkach morskich konstrukcje narażone są na uderzenia (fale, obiekty), ścieranie (piasek, czyszczenie pokładów), odkształcenia (gięcie pod obciążeniem, zmiany temperatur) czy wymóg twardości (odporność na zarysowania). Do najważniejszych testów należą:  Odporność na ścieranie: Mierzona np. testem Tabera (obracająca się próbka pod dociskiem dwóch ściernych kółek). Metodyka: Powłoka poddawana jest tarciu standaryzowanym ścierniwem przez zadaną liczbę cykli. Wynik wyraża się ubytkiem masy powłoki lub liczbą cykli do przetarcia. Znaczenie: Określa odporność powłoki na zużycie ścierne – istotne dla pokładów statków, schodów, posadzek na platformach, które są uczęszczane lub porywane przez piasek/śnieg. Wysoka odporność na ścieranie oznacza dłuższą żywotność powłoki mimo mechanicznego tarcia (np. podczas czyszczenia szczotkami czy działania fal z zawiesiną piasku).  Odporność na uderzenie (udarność): Badana wg testu spadającego ciężarka (np. ISO 6272). Metodyka: Na powłokę naniesioną na panel (w pozycji poziomej lub pionowej) upuszcza się z określonej wysokości wzorcowy ciężarek o określonej masie i średnicy końcówki, uderzający bezpośrednio w powierzchnię (test “direct impact”) lub od spodu (test “indirect”, gdzie powłoka pęka od zginania panelu)​. Sprawdza się, przy jakiej energii uderzenia pojawiają się pęknięcia lub odspojenia powłoki. Znaczenie: Ten test ocenia elastyczność i przyczepność powłoki przy gwałtownym odkształceniu. W środowisku offshore uderzenia mogą wynikać np. z obijania się elementów osprzętu, gradobicia, kolizji z odłamkami lodu czy narzędziami. Powłoka o dobrej udarności nie pęka ani nie odpryskuje przy uderzeniu, co zapobiega miejscowym ogniskom korozji. Dla konstrukcji morskich zaleca się powłoki przechodzące test udarności bez uszkodzeń przy wymaganej energii (np. 2–5 J), także w niskich temperaturach (testy udarności wykonuje się nieraz w temp. do –20 °C lub niżej, aby zasymulować mroźny klimat)​  Twardość powłoki: Oznacza odporność na wgniatanie i zarysowanie. Badana bywa metodą odcisku (np. twardość Buchholza zgodnie z ISO 2815) lub rysowania ołówkiem (ASTM D3363, popularna ale mniej precyzyjna). Metodyka: W teście Buchholza na powłokę nakłada się obciążony stalowy krążek krawędzią, dociskając przez 30 s, po czym mierzy się długość odcisku pod lupą​. Im krótszy odcisk, tym twardsza powłoka (skala twardości Buchholza jest odwrotnie proporcjonalna do długości rysy)​. Alternatywnie, w teście ołówkowym sprawdza się najtwardszy grafit (np. 6H–6B), który nie ryje powłoki – wynik podaje się jako np. “HB” gdy ołówek HB rysuje, a B już nie. Znaczenie: Twardość wpływa na odporność na zarysowania, polerowanie i drobne uderzenia. W warunkach morskich powłoka o zbyt niskiej twardości może się łatwo rysować (np. przez ziarna soli, piasku, mechaniczne czyszczenie), odsłaniając podłoże. Z kolei zbyt wysoka twardość często oznacza kruchość. Dlatego dobór twardości jest kompromisem – np. powłoki poliuretanowe nawierzchniowe mają wysoką twardość i odporność na zarysowanie (ważne na burtach statków dla utrzymania estetyki), a jednocześnie dostateczną elastyczność. Test twardości potwierdza spełnienie wymagań norm (np. Qualicoat dla farb proszkowych wymaga min. określonej wartości Buchholza​  Elastyczność / test zginania: Sprawdza, czy powłoka wytrzymuje ugięcia podłoża bez pękania lub odspajania. Standardowa metoda to gięcie na wałku o określonej średnicy (ISO 1519) lub gięcie stożkowe (ISO 6860). Metodyka: Pomalowaną blaszkę próbną stopniowo zagina się wokół wałków o zmniejszających się średnicach (np. 20 mm, 15 mm, 10 mm, … aż do pęknięcia)​. Określa się minimalną średnicę wałka, przy której powłoka nie pęka – im mniejsza średnica, tym lepsza elastyczność. W teście stożkowym wygina się próbkę na stożku, co daje płynnie malejący promień – ocenia się, do jakiego miejsca od szerszego końca powłoka pozostaje nienaruszona. Znaczenie: Konstrukcje narażone na ugięcia lub wibracje (np. burty statków, które mogą nieznacznie pracować na falach, elementy konstrukcji platform pracujące pod obciążeniem wiatru) wymagają powłok elastycznych, aby nie pękały przy odkształceniach. Również podczas montażu elementów malowanych (gięcie, skręcanie blach) powłoka musi to znieść. Test zginania gwarantuje, że powłoka zachowa ciągłość przy określonym odkształceniu. W środowisku zimnym istotne jest sprawdzenie elastyczności w niskiej temperaturze (powłoki stają się wtedy bardziej kruche) – wiele norm wymaga braku spękań przy gięciu np. na wałku Ø5 mm w temp. –20 °C dla farb okrętowych. Powłoka zdająca ten test nie popęka w praktyce wskutek rozszerzalności cieplnej podłoża czy uderzeń.  Podsumowanie: Wymienione testy stanowią wszechstronny zestaw narzędzi oceny jakości powłok ochronnych. W środowisku morskim i offshore kluczowe są przede wszystkim badania odporności na wodę i sól – testy kondensacyjne, zanurzeniowe, kataplazma oraz mgła solna pozwalają ocenić, czy powłoka skutecznie zabezpiecza przed korozją w warunkach ciągłej wilgoci i zasolenia. Odporność na UV zapewnia, że powłoka nie zestarzeje się przedwcześnie na słońcu, a odporność mechaniczna gwarantuje, że nie ulegnie uszkodzeniom eksploatacyjnym (pękaniu, ścieraniu czy uderzeniom) nawet przy mrozach czy upałach. Kompleksowe przebadanie powłoki wg powyższych norm daje pewność jej przydatności do trudnych warunków morskich – tam, gdzie jednocześnie działają woda, sól, słońce i obciążenia mechaniczne. Powłoki, które przejdą pozytywnie te testy, odznaczają się długotrwałą trwałością i skutecznością ochrony antykorozyjnej. | | | | | | | | | | | | | | | | | |