Politechnika Krakowska
im. Tadeusza Kościuszki
Wydział Inżynierii i Technologii
Chemicznej
Wydział Inżynierii Lądowej

ROZPRAWA DOKTORSKA

Innowacyjne luminescencyjne systemy sensoryczne do mapowania rozkładu termodynamicznych parametrów stanu na powierzchniach obiektów rzeczywistych

mgr inż. Maciej Pilch

Promotorzy:

Dyscyplina wiodąca (inżynieria chemiczna):

Prof. dr hab. inż. Roman Popielarz

Dyscyplina dodatkowa (inżynieria lądowa i transport):

Prof. dr hab. inż. Andrzej Flaga

Kraków, 2023

Badania współfinansowane w ramach projektu ***Diamentowy Grant*** (numer umowy: 0008/DIA/2019/48) pt. "Projektowanie, otrzymywanie oraz badanie właściwości aplikacyjnych nowego typu powłok PSP i TSP w ramach konstrukcji innowacyjnych systemów do mapowania rozkładu termodynamicznych parametrów stanu na powierzchniach obiektów rzeczywistych, na potrzeby przemysłu wysokich technologii" finansowanego ze środków Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego

Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego

Badania współfinansowane w ramach programu Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego „***Inkubator Innowacyjności 4.0.***"

Fundusze Europejskie Inteligentny Rozwój | Rzeczpospolita Polska | Unia Europejska Europejski Fundusz Rozwoju Regionalnego

Badania współfinansowane w ramach projektu „***DROGA do DOSKONAŁOŚCI - kompleksowy program wsparcia uczelni***" realizowany w ramach Programu Operacyjnego Wiedza Edukacja Rozwój 2014-2020 współfinansowany ze środków Europejskiego Funduszu Społecznego WND-POWR.03.05.00-00-Z214/18

Fundusze Europejskie Wiedza Edukacja Rozwój | Rzeczpospolita Polska | Politechnika Krakowska im. Tadeusza Kościuszki | Unia Europejska Europejski Fundusz Społeczny

Badania współfinansowane w ramach projektu ***PRELUDIUM*** pt. „Badania kinetyczno-kalorymetryczne fotopolimeryzacji w cienkich warstwach porowatych z wykorzystaniem nowych dwuskładnikowych luminescencyjnych systemów sensorycznych" (nr umowy UMO-2021/41/N/ST8/04127) ze środków Narodowego Centrum Nauki.

NARODOWE CENTRUM NAUKI

Pragnę złożyć serdeczne podziękowania Panu prof. dr hab. inż. Romanowi Popielarzowi, Panu prof. dr hab. inż. Andrzejowi Fladze oraz Pani dr hab. inż. Joannie Ortyl, prof. PK za wszechstronną pomoc udzieloną podczas tworzenia niniejszej pracy. Całemu zespołowi badawczemu z Laboratorium Fotochemii Stosowanej oraz Laboratorium Inżynierii Wiatrowej Politechniki Krakowskiej chciałbym podziękować za serdeczność, wyrozumiałość oraz miłą atmosferę i pozytywne wspomnienia.

Dodatkowo pragnę podziękować:

Pani dr Annie Chachaj-Brekiesz z Uniwersytetu Jagiellońskiego
za doradztwo merytoryczne oraz dostarczenie związków do badań,

Panu dr inż. Marcinowi Tekieli z Politechniki Krakowskiej
za użyczenie kamery CCD oraz akcesoriów optycznych do badań,

Panu prof. Giuseppe Piccardo oraz całemu zespołowi z Uniwersytetu Genueńskiego
za udostępnienie tunelu aerodynamicznego i pomoc w badaniach,

Panu dr inż. Andrzejowi Dzienia za konsultacje merytoryczną,

Firmie StellarNet Inc. za użyczenie bibliotek do spektrometru światłowodowego Silver-Nova.

Spis treści

1. Wykaz skrótów i symboli 6
2. Wprowadzenie 11
3. CZĘŚĆ TEORETYCZNA 15
3.1. Pomiary termodynamicznych parametrów stanu układu 16
3.1.1. Definicja termodynamicznych parametrów stanu układu 16
3.1.2. Techniki mapowania rozkładu temperatury 16
3.1.3. Techniki mapowania rozkładu ciśnienia 17
3.2. Mapowanie rozkładu ciśnienia oraz temperatury w tunelach aerodynamicznych 21
3.2.1. Rodzaje tuneli aerodynamicznych 21
3.2.2. Tunel aerodynamiczny w LIW PK 22
3.2.3. Tunel aerodynamiczny w DICCA-UniGe 25
3.2.4. Niskociśnieniowe testy aerodynamiczne - mapowanie rozkładu ciśnienia 26
3.2.5. Rozkład temperatury w trakcie testów aerodynamicznych 29
3.3. Sensory luminescencyjne i zjawisko wygaszania luminescencji 31
3.3.1. Definicje i przykłady 31
3.3.2. Zjawisko tlenowego wygaszania luminescencji 36
3.3.3. Zjawisko temperaturowego wygaszania luminescencji 41
3.3.4. Zjawisko rozpuszczalnikowego wygaszania luminescencji 41
3.4. Znakowane luminescencyjnie systemy sensoryczne typu Pressure Sensitive Paints 42
3.4.1. Systemy OQ-PSP 42
3.4.2. Systemy Dual Luminophore Pressure Sensitive Paints 46
3.4.3. Systemy SQ-PSP 50
3.5. Podsumowanie 53
4. Cel pracy 56
5. CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA 57
5.1. Materiały 58

5.1.1. Skład kompozycji SQ-PSP 58
5.1.2. Monomery 58
5.1.3. Rozpuszczalniki 59
5.1.4. Systemy inicjujące 60
5.1.5. Sensory luminescencyjne 60
5.2. Przygotowanie próbek 65
5.2.1. Przygotowanie roztworów do pomiarów widm absorpcyjnych i luminescencji 65
5.2.2. Przygotowanie próbek SQ-PSP do wstępnej kalibracji ciśnieniowej oraz testów luminescencyjnego skanera 65
5.2.3. Przygotowanie próbek do kalibracji temperaturowej 65
5.2.4. Przygotowanie próbek SQ-PSP do testów fotostabilności 66
5.2.5. Przygotowanie próbek SQ-PSP do kalibracji grubości powłoki 66
5.2.6. Przygotowanie próbek SQ-PSP do testów aplikacyjnych 66
5.3. Aparatura 67
5.3.1. Aparatura do pomiaru widm absorpcyjnych i luminescencji 67
5.3.2. Aparatura do kalibracji ciśnieniowej w trybie VTM 67
5.3.3. Konstrukcja aparatury do kalibracji ciśnieniowej w trybie CTM 70
5.3.4. Aparatura do kalibracji temperaturowej i badania fotostabilności 74
5.3.5. Konstrukcja luminescencyjnego skanera z funkcją pomiaru grubości oraz siły nacisku na powierzchnię 75
5.3.6. Konstrukcja przystawki UV-PSP do tunelu aerodynamicznego 80
5.3.7. Aparatura do mapowania rozkładu ciśnienia przy użyciu techniki punktowych czujników ciśnienia 83
5.4. Metodologia badań 84
5.4.1. Metodologia pomiarów widm absorbancji i luminescencji 84
5.4.2. Metodologia kalibracji ciśnieniowej w trybie VTM 84
5.4.3. Metodologia kalibracji ciśnieniowej w trybie CTM 84
5.4.4. Metodologia badania fotostabilności 87

5.4.5. Metodologia kalibracji temperaturowej 87
5.4.6. Metodologia kalibracji grubości oraz zasada działania luminescencyjnego skanera ……88
5.4.7. Metodologia testów aerodynamicznych przy użyciu techniki PSP 89
5.4.8. Metodologia testów aerodynamicznych przy użyciu referencyjnej techniki punktowych czujników ciśnienia..... 92
5.5. Wyniki pomiarów i dyskusja..... 93
5.5.1. Charakterystyka spektroskopowa sensorów i dobór źródła światła wzbudzenia .. 94
5.5.2. Badania fotostabilności wybranych sensorów luminescencyjnych 95
5.5.3. Wyznaczenie dopuszczalnej grubości systemów SQ-PSP oraz testy luminescencyjnego skanera 99
5.5.4. Badanie wpływu struktury sensorów luminescencyjnych na czułość systemów SQ-PSP w trybie CTM..... 109
5.5.5. Badanie wpływu struktury sensorów luminescencyjnych i rodzaju matrycy polimerowej na czułość systemów SQ-PSP w trybie VTM 121
5.5.6. Wybór reprezentatywnych systemów SQ-PSP do dalszych badań 127
5.5.7. Badanie wpływu rodzaju matrycy polimerowej i rozpuszczalnika na czułość systemów SQ-PSP 127
5.5.8. Badanie wpływu zawartości rozpuszczalnika na czułość systemów SQ-PSP..... 130
5.5.9. Badanie wpływu stężenia sensora na czułość systemów SQ-PSP 133
5.5.10. Badanie wpływu obecności tlenu w układzie na czułość systemów SQ-PSP.. 136
5.5.11. Skład oraz charakterystyka spektroskopowa najlepszych systemów SQ-PSP. 138
5.5.12. Wpływ temperatury na luminescencję sensorów z rodziny kompleksów europu(III)……...139
5.5.13. Referencyjne pomiary aerodynamiczne techniką czujników punktowych w LIW PK oraz w DICCA - University of Genoa..... 141
5.5.14. Ostateczna kalibracja systemów SQ-PSP względem systemu czujników punktowych LIW PK..... 146

5.5.15. Porównanie wyników uzyskanych techniką czujników punktowych oraz techniką SQ-PSP, po wprowadzeniu ostatecznej kalibracji systemów SQ-PSP 149

5.5.16. Perspektywy przyszłego wykorzystania technik PSP 163

6. WNIOSKI 165

7. Bibliografia 168

Streszczenie 173

Summary 175

Wykaz rysunków 177

Wykaz tabel 188

Wykaz równań 191

Dorobek naukowy doktoranta 192

1. Wykaz skrótów i symboli

OQ-PSP	Oxygen Quenched Pressure Sensitive Paint
SQ-PSP	Solvent Quenched Pressure Sensitive Paint
DL-PSP	Dual Luminophore Pressure Sensitive Paint
VTM	Variable Thickness Mode
CTM	Constant Thickness Mode
TSP	Temperature Sensitive Paints
LIW PK	Laboratorium Inżynierii Wiatrowej Politechniki Krakowskiej
DICCA-UniGe	Katedra Inżynierii Lądowej, Chemicznej i Środowiska Uniwersytetu Genueńskiego (wł. Dipartimento di Ingegneria Civile, Chimica e Ambientale Università Degli Studi Di Genova)
PtTFPP	Pt(II)-5,10,15,20-tetra(2,3,4,5,6-pentafluorofenylo)porfiryna
RuDPP	Tris(4,7-difenylo-1,10-fenantrolino)ruten(II) (w postaci dichlorku)
PdTPP	Tetrafenyloporfiryna palladu(II)
EuDATP	Tris(dibenzoilometano) (5-amino-1,10-fenantrolino)europ(III)
EuDT	Tris-(dinaftoilometano)-bis-(trioktylofosfinoksy)europ(III)
$Eu(TTA)_3(DPBT)$	Tris(tiofenotrifluoroacetylo)-(2-(4-dietyloamino-fenylo)-4,6-bis(3,5-dimetylopirazylo)-1,3,5-triazynoeurop(III)
SPIV	Stereo Particle Image Velocimetry
ABL	Atmospheric Boundary Layer Wind Tunnel
TICT	Twisted Intramolecular Charge Transfer
MLCT	Metal-ligand charge transfer state
PDMS	Poli(dimetylosiloksan)
PTMSP	Poli(1-trimetylosililo-1-propyn)

PS	Polistyren
PSAN	Poli(styren-co-akrylonitryl)
FIB	Poli(metakrylan 1,1,1,3,3,3-heksafluoroizopropylu-co-metakrylan 2,2,3,3,4,4,4-heptafluoro-n-butylu)
PVP	Poli(winylopirolidon)
PtTFPL	Tetra(pentafluorofenylo)porfolakton platyny(II)
EuD_2	1,10-Fenantrolino-tris[3-(3-fenantrenylo)-1-(9-fenantrenylo)propan-1,3-diono]europ(III)
$(Eu(TTA)_3(DPBT))$	Tris(1-(2-tienylo)-3-(trifluorometylo)propan-1,3-diono)-(2-(4-dietyloaminofenylo)-4,6-bis(3,5-dimetylopiraz-1-ylo)-1,3,5-triazyno)europ(III)
PdTPP	Tetrafenyloporfiryna palladu(II)
MgTFPP	5,10,15,20-tetrakis(2,3,4,5,6-pentafluorofenylo)porfiryna magnezu
PtLCl	Chlorek 1,3,5-tri(2-pirydylo)fenyloplatyny(II)
BMA	Metakrylan butylu
DEGDMA	Dimetakrylan glikolu dietylenowego
AM	Akrylamid
HEA	Akrylan 2-hydroksyetylu
TMPTMA	Trimetakrylan trimetylolopropanu
AC	Acetonitryl
T	Toluen
DEF	Ftalan dietylu
DBF	Ftalan dibutylu

BBF	Ftalan benzylu butylu
DOF	Ftalan dioktylu
SK	Skwalen
TPO	Tlenek difenylo(2,4,6-trimetylobenzoilo)fosfiny
OMEGA	2,2-Dimetoksy-2-fenyloacetofenon
APS	Nadsiarczan amonowy
Bz_2O_2	Nadtlenek benzoilu
$Eu(TTA)_3(TPPO)_2$	Tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)butan-1,3-diono]-bis(trifenylofosfinoksy)-europ(III)
$Eu(TTA)_3(DBSO)_2$	Tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)butan-1,3-diono]-bis(dibutylosulfoksy)europ(III)
$Eu(TTA)_3(DPSO)_2$	Tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)butan-1,3-diono]-bis(difenylosulfoksy)-europ(III)
$Eu(TTA)_3$	Tris(4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)butan-1,3-diono)europ(III)
$Eu(NTTA)_3(DBSO)_2$	Tris(4,4,4-trifluoro-1- naftylobutan-1,3-diono)-bis(dibutylosulfoksy)europ(III)
$Eu(NTTA)_3(DPSO)_2$	Tris(4,4,4-trifluoro-1- naftylobutan-1,3-diono)-bis(difenylosulfoksy)europ(III)
$Eu(NTTA)_3(Phen)$	(1,10-Fenantrolino)-tris(4,4,4-trifluoro-1- naftylobutan-1,3-diono)-europ(III)
$Eu(NTTA)_3(TPPO)_2$	Tris(4,4,4-trifluoro-1- naftylobutan-1,3-diono) bis(trifenylofosfinoksy)-europ(III)
$Eu(NTTA)_3(TBPO)_2$	Tris(4,4,4-trifluoro-1- naftylobutan-1,3-diono) bis(tributylofosfinoksy)-europ(III)

$Eu(NTTA)_3(TOPO)_2$	Tris(4,4,4-trifluoro-1- naftylobutan-1,3-diono) bis(trioktylofosfinoksy)-europ(III)
$Tb(4\text{-}Cl\text{-}2\text{-}HBA)_3 \cdot 2H_2O$	Tri(4-chloro-2-hydroksy-benzoesan) terbu(III)
$Tb(5\text{-}Br\text{-}2\text{-}HBA)_3 \cdot 4H_2O$	Tri(5-bromo-2-hydroksy-benzoesan) terbu(III)
$Tb(2\text{-}H\text{-}5MBA)_3 \cdot 5H_2O$	Tri(2-hydroksy-5-metylo-benzoesan) terbu(III)
$Tb(4\text{-}FM\text{-}2\text{-}HMBA)_3(Phen)$	(1,10-Fenantrolino)tris(4-trifluorometylo-2-hydroksy-benzoesano)terb(III)
$Tb(2\text{-}H\text{-}4\text{-}MBA)_3(Phen) \cdot 2H_2O$	(1,10-Fenantrolino)tris(2-hydroksy-4-metylo-benzoesano)terb(III)
$Tb(2\text{-}H\text{-}5\text{-}MBA)_3(Phen) \cdot 4H_2O$	(1,10-Fenantrolino)tris(2-hydroksy-5-metylo-benzoesano)terb(III)
$Tb(6\text{-}F\text{-}2\text{-}HMBA)_3(Phen) \cdot 6H_2O$	(1,10-Fenantrolino)tris(6-fluoro-2-hydroksy-benzoesano)terb(III)
$Tb(3\text{-}F\text{-}2\text{-}HMBA)_3(Phen) \cdot 7H_2O$	(1,10-Fenantrolino)tris(3-fluoro-2-hydroksy-benzoesano)terb(III)
$Tb(5\text{-}Br\text{-}2\text{-}HBA)_3(TOPO)_2$	Tris(5-bromo-2-hydroksy-benzoesano)bis(trioktylo-fosfinoksy)terb(III)
$Tb(4\text{-}Cl\text{-}2\text{-}HBA)_3(TOPO)_2 \cdot H_2O$	Tris(4-chloro-2-hydroksy-benzoesano)bis(trioktylo-fosfinoksy)terb(III)
$Tb(2\text{-}H\text{-}5MBA)_3(TOPO)_2 \cdot 5H_2O$	Tris(2-hydroksy-5-metylo-benzoesano)bis(trioktylo-fosfinoksy)terb(III
DPA	9,10-difenyloantracen
AP	1-aminopiren
PR	Perylen
BPR	Benzo[ghi]perylen
KR	Koronen
EE	Etylowana eozyna

FITC	Izotiocyjanian fluoresceiny
PtOEP	Oktaetyloporfiryna platyny(II)
$Ru(Bpy)_3$	Chlorek tris(2,2'-bipirydylo)rutenu(II)
$Eu(CBTA)_3(Phen)$	(1,10-Fenantrolino)tris(4,4,4-trifluoro-1-(4-cyjanofenylo)butan-1,3-diono)europ(III)
$Eu(FBTA)_3(Phen)$	(1,10-Fenantrolino)tris(4,4,4-trifluoro-1-(4-fluorofenylo)butan-1,3-diono)europ(III)

2. Wprowadzenie

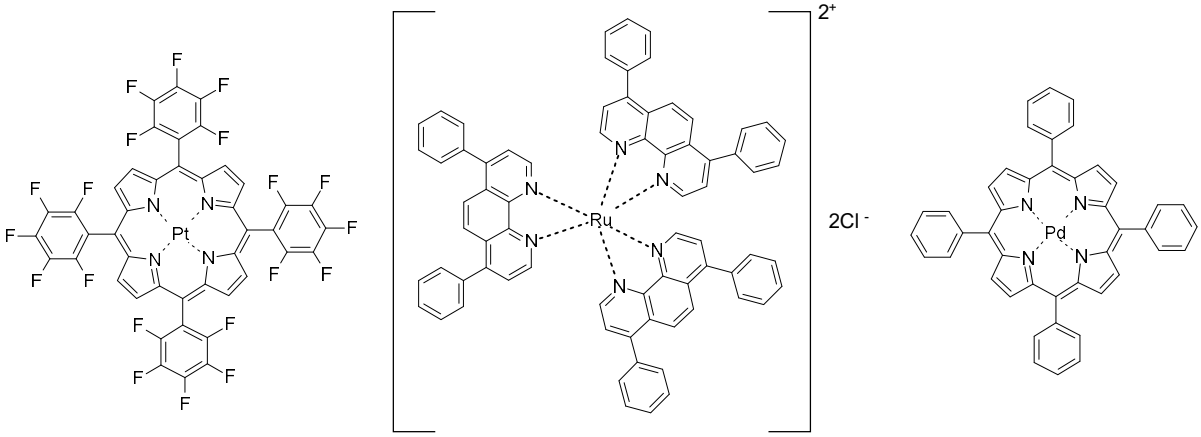
W ostatnich dziesięcioleciach w efekcie szybkiego rozwoju zaawansowanych technologii w wielu gałęziach przemysłu obserwujemy dynamiczny wzrost zapotrzebowania na nowe zaawansowane systemy pomiarowe termodynamicznych parametrów stanu układu. Do podstawowych intensywnych parametrów stanu układu, których pomiarów dokonuje się często w przemyśle, należą m.in. ciśnienie oraz temperatura. Mapowanie rozkładu tych parametrów stanu na różnych powierzchniach obiektów rzeczywistych wykonuje się na potrzeby wielu gałęzi przemysłu zarówno w odniesieniu do realnie wykorzystywanych obiektów w skali 1:1, takich jak części maszyn, akcesoria sportowe czy medyczne, jak również w odniesieniu do modeli stanowiących geometryczne odwzorowanie różnych obiektów w danej skali. Tego typu badania modelowe wykonuje się zwykle dla bardzo dużych obiektów, których odwzorowanie geometryczne w pewnej skali można dużo łatwiej zbadać niż rzeczywisty obiekt w skali 1:1. Do takich badań należą, na przykład, testy prowadzone w tunelach aerodynamicznych dla modeli konstrukcji budowlanych (w szczególności modeli budynków wysokościowych) oraz maszyn transportu powietrznego, lądowego i morskiego. Podczas tego typu testów aerodynamicznych kluczowe znaczenie ma często wyznaczenie rozkładu ciśnienia lub/i temperatury na powierzchni badanych modeli. Charakter rozkładu tych parametrów stanu jest determinowany m.in. przez geometrię badanych modeli, ich otoczenie aerodynamiczne oraz kąt nachylenia do kierunku przepływu powietrza w tunelu aerodynamicznym. **Rozkład ciśnienia** na powierzchniach modeli jest wywołany przez przepływ powietrza, oddziałujący na ich powierzchnie w tunelu aerodynamicznym, który symuluje oddziaływanie wiatru lub pędu powietrza odpowiednio na konstrukcje budowlane w ich naturalnym otoczeniu oraz rzeczywiste obiekty znajdujące się w ruchu (np. maszyny transportowe). W zależności od wspomnianych wcześniej parametrów na określonych częściach modeli możemy obserwować występowanie parcia (nadciśnienia) lub ssania (podciśnienia). Wyznaczenie rozkładu ciśnienia jest kluczowe pod względem określenia odporności konstrukcji budowlanych na działanie wiatru oraz właściwości aerodynamicznych maszyn transportowych takich jak opór powietrza czy nośność. Natomiast **rozkład temperatury** na powierzchniach modeli badanych w tunelach aerodynamicznych wynika z występowania m.in. tzw. efektu Joule'a-Thomsona. Występowanie rozkładu temperatury na powierzchni badanego modelu może niekorzystnie wpływać na pomiary aerodynamiczne poprzez zakłócanie odpowiedzi sensorów stosowanych do mapowania rozkładu ciśnienia na tych powierzchniach. Natomiast niektóre testy prowadzone w tunelach aerodynamicznych polegają właśnie na wyznaczeniu rozkładu temperatury na powierzchni badanego modelu, wywołanego działaniem pędu powietrza. Testy takie prowadzi się głównie dla obiektów poruszających się ze znacznymi prędkościami, na których powierzchniach w trakcie testów aerodynamicznych rejestruje się duże różnice temperatur [1, 2, 3, 4, 5, 6].

Klasyczne systemy stosowane do mapowania rozkładu termodynamicznych parametrów stanu takich jak ciśnienie czy temperatura na powierzchniach różnych obiektów, w szczególności w trakcie testów w tunelach aerodynamicznych, mają postać siatek punktowych czujników, połączonych z

wielokanałowymi skanerami lub zapewniających analogowy sygnał prądowy (każdy czujnik oddzielnie). W zakresie **mapowania rozkładu temperatury** systemy złożone z siatki czujników punktowych zostały w znacznym stopniu wyparte poprzez zastosowanie kamer termowizyjnych, wykorzystujących obrazowanie rozkładu temperatury z zastosowaniem światła podczerwonego. Technologia ta jest na obecną chwilę bardzo dobrze dopracowana i szeroko dostępna, choć urządzenia rejestrujące dane są nadal bardzo drogie. Technika obrazowania rozkładu temperatury w podczerwieni zapewnia znacznie większą rozdzielczość przestrzenną map rozkładu temperatury, prostszy sposób montażu systemu sensorycznego oraz znacznie większą uniwersalność pod względem zastosowania do pomiarów modeli o skomplikowanej geometrii przestrzennej. Największym ograniczeniem tej techniki jest fakt, że pozwala jedynie na mapowanie rozkładu temperatury na badanej powierzchni a nie pozwala na pomiar rozkładu temperatury w głębi (w przekroju) analizowanego obiektu [2, 4, 6] .

Natomiast w przypadku mapowania rozkładu ciśnienia na powierzchniach różnych obiektów, w szczególności podczas testów w tunelach aerodynamicznych, do dziś często stosuje się techniki wykorzystujące siatki czujników punktowych połączonych z wielokanałowymi skanerami ciśnień. Systemy takie, podobnie jak w przypadku punktowych czujników temperatury, często nie pozwalają uzyskać wystarczającej rozdzielczości przestrzennej wyników, w szczególności w odniesieniu do badań modeli o skomplikowanej geometrii przestrzennej, a ich montaż na powierzchni modelu jest bardzo czasochłonnym i pracochłonnym zadaniem. W odpowiedzi na zapotrzebowanie głównie przemysłu lotniczego oraz motoryzacyjnego, w latach 80-tych w byłym Związku Radzieckim na Uniwersytecie Moskiewskim rozpoczęto badania nad nowymi systemami do mapowania rozkładu ciśnienia na powierzchniach, które później zostały nazwane jako systemy PSP (ang. Pressure Sensitive Paints). Dopiero w roku 1990 technologia ta została ujawniona w magazynie Aviation Week & Space Technology, co przyczyniło się do zainteresowania nią innych państw. W 1989 roku w ośrodku badawczym NASA Ames Research Center wykazano możliwość wykorzystania powłok PSP opracowanych na Uniwersytecie Waszyngtońskim do mapowania rozkładu ciśnień na powierzchniach modeli skrzydeł samolotów. Od tego czasu badania nad technologią PSP i jej wykorzystaniem do testów aerodynamicznych maszyn transportu powietrznego były prowadzone w ośrodku badawczym NASA Ames, a także w Boeingu i McDonnell-Douglas Aerospace, Centrum Badawczym NASA w Langley oraz Centrum Inżynierii i Rozwoju Arnolda Sił Powietrznych Stanów Zjednoczonych (AEDC). Zasada działania systemów PSP stosowanych w wysokociśnieniowych testach aerodynamicznych maszyn transportowych opiera się na zjawisku tlenowego wygaszania luminescencji sensorów molekularnych. Systemy PSP mają postać cienkich znakowanych luminescencyjnie powłok polimerowych, najczęściej o grubości nie przekraczającej 30μm. Sensor luminescencyjny zawarty w takiej powłoce podlega zjawisku tlenowego wygaszania luminescencji, polegającemu na spadku intensywności luminescencji sensora na skutek zderzeń z cząsteczkami tlenu dyfundującymi do wnętrza powłoki z powietrza przepływającego w tunelu aerodynamicznym (kolizyjny/dynamiczny mechanizm wygaszania luminescencji). Do sensorów luminescencyjnych

czułych na zjawisko tlenowego wygaszania luminescencji w systemach PSP stosuje się m.in. kompleksy platyny, palladu i rutenu, takie jak Pt(II)-5,10,15,20-tetra(2,3,4,5,6-pentafluorofenylo)porfiryna (PtTFPP), tetrofenyloporfirynian palladu(II) oraz 4,7-difenylo-1,10-fenantrolinoruten(II) (w postaci dichlorku) [6, 7, 8, 9, 10].



Pt(II)-5,10,15,20-tetra(2,3,4,5,6-pentafluorofenylo)porfiryna (PtTFPP)

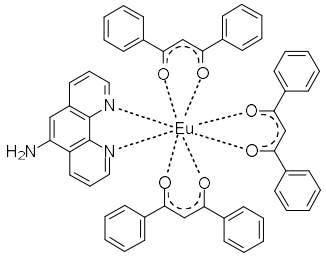
Tris(4,7-difenylo-1,10-fenantrolino)ruten(II) (w postaci dichlorku) (RuDPP)

Tetrafenyloporfiryna palladu(II) (PdTPP)

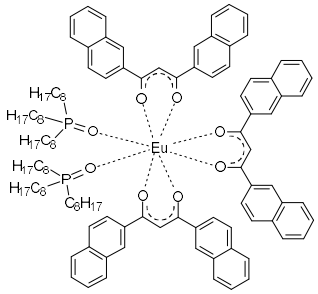
Rys. 1. Struktury przykładowych sensorów czułych na zjawisko tlenowego wygaszania luminescencji w systemach PSP.

Im wyższe jest ciśnienie nad danym fragmentem powłoki PSP pokrywającym badany model w tunelu aerodynamicznym, tym większe jest równowagowe stężenie tlenu wewnątrz powłoki. Wraz ze wzrostem ciśnienia rośnie bowiem również ciśnienie cząstkowe tlenu nad danym fragmentem powłoki, co powoduje zmianę stanu równowagi między powłoką a powietrzem opływającym badany model a w konsekwencji zwiększenie ilości tlenu w powłoce i nasilenie zjawiska wygaszania tlenowego wywołującego spadek intensywności luminescencji sensora. Na skutek występowania opisanych powyżej zależności, wraz ze wzrostem ciśnienia nad danym fragmentem powłoki PSP spada intensywność luminescencji powłoki w tym miejscu. Rejestrując obraz takiej powłoki przy użyciu kamery CCD można uzyskać mapy rozkładu intensywności światła emitowanego z powierzchni powłoki i z zastosowaniem odpowiednich krzywych kalibracyjnych przeliczyć je na mapy rozkładu ciśnienia na powierzchni badanego modelu pokrytego tą powłoką. Technologia PSP pozwala uzyskać mapy rozkładu ciśnienia o bardzo wysokiej rozdzielczości nawet w przypadku modeli o bardzo skomplikowanej geometrii przestrzennej. Dodatkowo sam proces montażu systemu pomiarowego na powierzchni badanego modelu jest znacznie mniej czasochłonny i pracochłonny niż w przypadku standardowych technik wykorzystujących siatkę punktowych czujników ciśnienia. Niestety luminescencja wielu sensorów czułych na zjawisko tlenowego wygaszania luminescencji podlega również wygaszaniu temperaturowemu. Dlatego występujące na powierzchniach badanych modeli gradienty temperatury mogą powodować zakłócenie wyników mapowania rozkładu ciśnienia

uzyskiwanych przy pomocy systemów PSP. Aby skompensować efekt wpływu temperaturowego wygaszania luminescencji na odpowiedź systemu PSP w systemach takich stosuje się dodatek drugiego sensora luminescencyjnego, który nie podlega zjawisku tlenowego wygaszania luminescencji, ale podlega zjawisku temperaturowego wygaszania luminescencji. Systemy takie określa się mianem DL-PSP (ang. Dual Luminophore Pressure Sensitive Paints). Do roli sensorów temperatury w systemach DL-PSP często stosuje się kompleksy europu(III) takie jak tris(dibenzoilometano)(5-amino-1,10-fenantrolino)europ(III) [8, 10, 11].



Tris(dibenzoilometano) (5-amino-1,10-fenantrolino)europ(III) (EuDATP)



Tris-(dinaftoilometano)-bis-(trioktylofosfinoksy)europ(III) (EuDT)

Rys. 2. Sensory czułe na zjawisko temperaturowego wygaszania luminescencji, stosowane w systemach DL-PSP.

Niestety klasyczne systemy PSP jak również DL-PSP działające w oparciu o mechanizm tlenowego wygaszania luminescencji znajdują zastosowanie głównie w wysokociśnieniowych testach aerodynamicznych maszyn transportowych gdzie obserwowane są duże ciśnienia różnicowe rzędu 1kPa (w odniesieniu do całej badanej powierzchni). Ze względu na ograniczoną czułość w obszarze niskich ciśnień (w okolicach ciśnienia atmosferycznego) nie stosuje się tych systemów do testów aerodynamicznych konstrukcji budowlanych, gdzie obserwowane są bardzo niewielkie ciśnienia różnicowe rzędu 10Pa [6, 10].

3. CZĘŚĆ TEORETYCZNA

3.1. Pomiary termodynamicznych parametrów stanu układu

3.1.1. Definicja termodynamicznych parametrów stanu układu

Termodynamiczne parametry stanu układu to wielkości opisujące stan układu termodynamicznego. Cechują się one następującymi właściwościami:

- są funkcjami jedynie innych parametrów stanu układu,
- ich wartości nie zależą od sposobu w jaki osiągnięto dany stan układu,
- ich przyrosty są równe różnicom ich wartości na końcu i początku przemiany,
- ich różniczki są różniczkami zupełnymi.

Zaliczamy do nich m.in. ciśnienie, temperaturę, objętość oraz liczbę moli układu.
W ramach niniejszej pracy doktorskiej podjęto się opracowania luminescencyjnych systemów sensorycznych do pomiaru parametrów stanu układu, takich jak ciśnienie oraz temperatura [12, 13, 14].

3.1.2. Techniki mapowania rozkładu temperatury

Najprostsze i jednocześnie najstarsze techniki pozwalające na mapowanie rozkładu temperatury na badanych powierzchniach opierają się na wykorzystaniu siatki punktowych czujników temperatury (termorezystancyjnych, termoelektrycznych lub półprzewodnikowych). W metodach tych na badanej powierzchni umieszcza się, zgodnie z zadanym rozmieszczeniem przestrzennym, wiele czujników punktowych z których w trakcie pomiarów odczytywane są wartości temperatury. Miejsca umieszczenia czujników punktowych nazywane są węzłami siatki pomiarowej. Wartości w przestrzeni międzywęzłowej (pomiędzy węzłami siatki czujników) są interpolowane na podstawie wartości zmierzonych w węzłach siatki, przy użyciu odpowiedniego oprogramowania. Takie rozwiązania sprawdzają się w przypadku powierzchni o prostym kształcie. Jednakże w przypadku powierzchni o bardziej skomplikowanym kształcie techniki te stają się kłopotliwe, gdyż wymagają zastosowania dużego zagęszczenia punktów pomiarowych, co jest czasochłonne i wymaga dodatkowych nakładów pracy oraz funduszy. Poza tym największą wadą technik wykorzystujących siatkę czujników punktowych jest ograniczona rozdzielczość przestrzenna uzyskiwanych map rozkładu temperatury, która jest limitowana przez ilość punktów pomiarowych. Co więcej, rozdzielczość przestrzenna wyników jest też limitowana przez makroskopowy rozmiar pojedynczego czujnika, co ma szczególnie duże znaczenie w odniesieniu do mapowania rozkładu temperatury na powierzchniach niewielkich obiektów takich jak podzespoły elektroniczne. Dlatego od wielu dziesięcioleci poszukiwano alternatywnych technik pozwalających na mapowanie rozkładu temperatury na powierzchniach obiektów rzeczywistych [4, 15].

W zakresie mapowania rozkładu temperatury na powierzchniach obiektów rzeczywistych doskonałym rozwiązaniem okazało się zastosowanie technik spektroskopowych, szczególnie technik

opartych na wykorzystaniu promieniowania podczerwonego. Kamery termowizyjne, których zasada działania oparta jest na pomiarze światła z zakresu IR, emitowanego z powierzchni danego obiektu są obecnie powszechnie wykorzystywane w wielu gałęziach przemysłu. Z racji, iż intensywność emitowanego przez dane ciało promieniowania w zakresie IR zależy od temperatury tego ciała, mapy rozkładu intensywności emitowanego światła (w zakresie IR) mogą być w prosty sposób przekształcane na mapy rozkładu temperatury na powierzchni danego ciała. Metoda ta sprawdza się bardzo dobrze do momentu gdy intensywność emisji światła w zakresie IR nie jest zaburzona na skutek innych niż wahania temperatury zmian parametrów analizowanego ciała. Gdy jednak transmitancja ciała zmienia się na skutek, na przykład, zachodzącej na jego powierzchni reakcji chemicznej, wówczas temperatury takiego ciała nie możemy mierzyć wykorzystując klasyczne kamery termowizyjne. Z problemem takim mamy do czynienia podczas termicznego utwardzania powłok polimerowych oraz na etapie produkcji zaawansowanych materiałów polimerowych w formie folii lub taśmy (m.in. na potrzeby przemysłu elektronicznego i innych gałęzi przemysłu wysokich technologii). Obecnie nie są znane inne rozwiązania pozwalające na mapowanie temperatury na powierzchniach tego typu układów. Pomiarów takich dokonuje się więc przy użyciu skomplikowanych systemów kamer termowizyjnych, pozwalających na częściową kompensację wpływu reakcji na uzyskiwane wyniki w postaci map rozkładu intensywności promieniowania podczerwonego. Takie systemy pomiarowe cechuje jednak wysoka cena i niezbyt dobra jakość uzyskiwanych wyników, co sprawia iż nie są powszechnie stosowane [16, 17, 18].

Znane są sensory luminescencyjne, dla których intensywność luminescencji zależy od temperatury układu. Przed wprowadzeniem kamer termowizyjnych IR, były one powszechnie wykorzystywane do mapowania rozkładu temperatury na powierzchniach obiektów takich jak podzespoły elektroniczne. Możliwe więc, iż zaprojektowanie takich sensorów, dla których intensywność luminescencji będzie funkcją jedynie temperatury układu może stanowić potencjalne rozwiązanie przedstawionego powyżej problemu z zastosowaniem kamer termowizyjnych na liniach produkcyjnych. Temat ten nie został jeszcze jednak dokładnie zbadany i nie są obecnie znane układy tego typu. Do obecnie znanych sensorów luminescencyjnych wrażliwych na temperaturę należą przede wszystkim wspomniane już kompleksy metali ziem rzadkich takich jak europ oraz samar. Do najczęściej stosowanych sensorów z tej grupy związków należą tris- i tetrakis-β-diketony europu, takie jak 1,10-fenantrolino-tris[3-(3-fenantrenylo)-1-(9-fenantrenylo)propan-1,3-diono]europ (EuD_2), oraz tris(tiofenotrifluoroacetylo)-(2-(4-dietyloamino-fenylo)-4,6-bis(3,5-dimetylopirazylo)-1,3,5-triazynoeurop(III) ($Eu(TTA)_3(DPBT)$) [8, 11, 19, 20].

3.1.3. Techniki mapowania rozkładu ciśnienia

Także w przypadku technik mapowania rozkładu ciśnienia na powierzchniach obiektów rzeczywistych, do najstarszych i najprostszych technik zalicza się metody wykorzystujące siatkę punktowych czujników ciśnienia (najczęściej pojemnościowych lub piezorezystancyjnych).

Wyznaczenie map rozkładu ciśnienia na badanych powierzchniach odbywa się, podobnie jak w przypadku systemów do mapowania rozkładu temperatury, poprzez punktowy pomiar ich wartości w tzw. węzłach siatki, a następnie interpolowanie (na podstawie wyników tych pomiarów) wartości w przestrzeniach międzywęzłowych. Oczywistym jest więc, iż w celu zwiększenia dokładności otrzymywanych map należy zagęścić siatkę czujników, zwiększając ich ilość na powierzchni modelu. Techniki takie dobrze sprawdzają się podczas projektowania prostych konstrukcji, o niezbyt skomplikowanej geometrii powierzchni. W przypadku jednak, gdy chcielibyśmy przy użyciu tych metod stworzyć na przykład mapy ciśnienia na powierzchni maszyny o skomplikowanej geometrii z licznymi zakrzywieniami powierzchni, lub też mapy nacisku ciała człowieka na nieregularną powierzchnię, wymagało by to zastosowania olbrzymiej ilości czujników, co pociąga za sobą bardzo duże koszty związane zarówno z przygotowaniem modelu jak i z samym pomiarem , ze względu na konieczność stosowania zaawansowanego sprzętu elektronicznego. Co więcej, przygotowanie takiego modelu jest bardzo czasochłonne i wymaga dużej precyzji nanoszenia czujników. W ostatnich dziesięcioleciach, w związku z dynamicznym rozwojem przemysłu i projektowaniem konstrukcji o coraz bardziej skomplikowanej geometrii powierzchni, stosowanie do mapowania ciśnienia i temperatury klasycznych technik zatyczkowych stało się mocno uciążliwe dla projektantów, co niestety czasem wiąże się z niedokładnym wykonywaniem tych pomiarów. Pojawiła się więc potrzeba opracowania nowych metod pozwalających na dokładne mapowanie rozkładu tych parametrów, które pozwalały by na uzyskanie w prosty sposób empirycznych wartości tych parametrów w każdym punkcie analizowanej powierzchni [2, 3, 4, 21, 22].

W zakresie mapowania ciśnienia, jednym z zaproponowanych rozwiązań dla omówionego problemu jest produkcja cienkich i elastycznych taśm zawierających w swojej strukturze wbudowaną siatkę miniaturowych czujników elektronicznych. Taśmy tego typu są obecnie handlowo dostępne w postaci wstęg nawiniętych na rolki, które można przycinać do określonych rozmiarów. Rozwiązania takie choć pozwalają na zmniejszenie czasu oraz kosztów przygotowania odpowiednich modeli do pomiarów, to jednak nie pozwalają na całkowite wyeliminowanie głównych problemów, które pojawiły się w tym temacie. Rozdzielczość uzyskiwanych map rozkładu ciśnienia w tych systemach pomiarowych nadal zależy od zagęszczenia czujników w produkowanej taśmie. Rozwiązania te także często zawodzą w przypadku obiektów o skomplikowanej geometrii powierzchni, gdyż wciąż nie pozwalają na pokrycie modelu bezspoinową warstwą sensorów. Tego typu systemy pomiarowe są często wykorzystywane np. do mapowania rozkładu nacisku ciała ludzkiego na powierzchnie akcesoriów medycznych [23, 24, 25].

Dużo bardziej obiecującym rozwiązaniem jest zastosowanie do mapowania ciśnienia technik spektroskopowych, bazujących na wykorzystaniu zjawiska luminescencji sensorów molekularnych podczas ich naświetlania światłem ultrafioletowym. W tego typu układach pomiarowych molekularne

sensory luminescencyjne są zamykane w odpowiednich matrycach polimerowych i nanoszone na powierzchnię, na której ma być wyznaczony rozkład ciśnienia, w postaci cienkiej powłoki. Powierzchnia taka jest następnie oświetlana światłem ultrafioletowym. Intensywność emisji światła luminescencji z powierzchni powłoki (pochodzącej od zawartego w niej sensora) jest funkcją ciśnienia oddziałującego na dany „różniczkowy" fragment powierzchni. Mierząc przy pomocy odpowiedniej kamery CCD (o wysokiej rozdzielczości) rozkład intensywności światła emitowanego z powierzchni takiej powłoki, uzyskujemy więc pośrednio mapy rozkładu ciśnienia na powierzchni całego obiektu pokrytego powłoką. Takie systemy powierzchniowe zostały nazwane farbami czułymi na ciśnienie (PSP – od ang. Pressure Sensitive Paints). Ponieważ intensywność emisji światła z każdego dowolnie małego fragmentu powłoki PSP jest funkcją ciśnienia wywieranego na ten fragment powierzchni, rozdzielczość uzyskiwanych map rozkładu ciśnienia zależy jedynie od rozdzielczości zastosowanej kamery. Obecnie na rynku są dostępne kamery CCD o bardzo dużej rozdzielczości, co zapewnia możliwość uzyskania map rozkładu ciśnienia o dużej rozdzielczości nawet dla obiektów o bardzo skomplikowanej geometrii powierzchni. Można więc śmiało stwierdzić, iż pod względem rozdzielczości uzyskiwanych wyników, techniki oparte na zastosowaniu powłok PSP są na obecną chwilę bezkonkurencyjne i w zupełności wystarczające nawet na potrzeby bardzo skomplikowanych projektów w tunelach aerodynamicznych. Kolejną ważną zaletą systemów mapowania ciśnienia opartych na powłokach PSP jest ich bezspoinowość. Powłoki takie mogą być nanoszone praktycznie na dowolną powierzchnie, przy wykorzystaniu odpowiednich technik powlekania w zależności od stosowanej matrycy polimerowej. Pozwala to na dokładne, bezspoinowe pokrycie całego modelu o dowolnym kształcie przez system sensorów luminescencyjnych zawartych w powłoce polimerowej. Luminescencyjne techniki mapowania ciśnienia cechują się więc niskimi kosztami pomiarów, niewielkim zapotrzebowaniem aparaturowym, oraz dużą oszczędnością czasu potrzebnego na przygotowanie odpowiednich modeli, a także wysoką rozdzielczością i dokładnością uzyskiwanych wyników, w stosunku do klasycznych technik zatyczkowych. Są to także metody o niskiej awaryjności, ze względu na fakt, iż w przeciwieństwie do technik klasycznych, w technikach PSP urządzenie pomiarowe (w postaci kamery CCD) nie jest bezpośrednio narażone na działanie podwyższonego ciśnienia, w trakcie pomiaru [30]. Niestety obecnie wszystkie handlowo dostępne systemy PSP pozwalają jedynie na pomiar ciśnienia wywołanego działaniem powietrza, co praktycznie ogranicza możliwość ich zastosowania do pomiarów w tunelach aerodynamicznych. Dzieje się tak dlatego, iż zasada działania obecnie znanych powłok PSP opiera się na zjawisku tlenowego wygaszania luminescencji. Podczas wzrostu prędkości powietrza w tunelu aerodynamicznym, zwiększa się ciśnienie cząstkowe tlenu nad powierzchnią modelu, co powoduje zmianę stanu równowagi między powłoką PSP a powietrzem opływającym badany model a w konsekwencji zwiększenie ilości tlenu w powłoce. Cząsteczki tlenu zderzające się z cząsteczkami sensora w powłoce powodują wygaszenie jego luminescencji. Podczas zwiększania ciśnienia w układzie obserwujemy więc spadek intensywności emisji z powierzchni powłoki, proporcjonalny do

wielkości zmiany ciśnienia cząstkowego tlenu nad danym fragmentem powierzchni. Jak widać, obecnie znane układy typu PSP nie mogą więc zostać zastosowane na przykład do mapowania nacisku ciała człowieka w medycynie, czy też do monitorowania obciążeń mechanicznych aparatury przemysłowej [7, 10, 26, 27, 28] .

Kolejną niedogodnością pojawiającą się podczas stosowania systemów PSP jest zależność uzyskiwanych wyników mapowania ciśnienia od temperatury panującej w układzie pomiarowym oraz temperatury powierzchni modelu, która może się zmieniać podczas zmiany prędkości przepływu gazu w tunelu aerodynamicznym. Wynika to zarówno z czułości samego sensora luminescencyjnego na temperaturę (zjawisko temperaturowego wygaszania luminescencji), jak również z zależności szybkości dyfuzji tlenu w obrębie powłoki PSP od temperatury układu. W handlowo dostępnych systemach PSP stosuje się często wprowadzenie dodatkowego sensora temperaturowego, przy pomocy którego kompensuje się wpływ zmiany temperatury na odpowiedź układu (tzw. DL-PSP – od ang. Dual Luminophore Pressure Sensitive Paints). Niestety powoduje to zwiększenie kosztów powłok. Należy także wspomnieć, iż choć techniki PSP pozwalają na znaczną redukcję kosztów pomiarów w stosunku do klasycznych technik zatyczkowych, to jednak obecnie wykorzystywane w powłokach PSP sensory luminescencyjne, oparte na kompleksach metali ziem rzadkich oraz metali szlachetnych takich jak platyna sprawiają, że cena tego typu powłok jest na tyle wysoka, iż na ich zastosowanie do powlekania modeli o dużych rozmiarach mogą sobie pozwolić jedynie największe firmy oraz placówki badawcze z branży motoryzacyjnej i aeronautyki [26]. Sporym problemem technologicznym w przypadku technik PSP jest też właściwa obróbka i analiza uzyskanych map intensywności emisji, w celu ich przekształcenia w mapy rozkładu ciśnienia. Obejmuje ona m.in. redukcję wpływu światła odbitego od ewentualnych wklęsłych elementów powierzchni oraz analizę rozpraszania światła przez medium obiegowe. Wpływ tego typu efektów na uzyskiwane mapy rozkładu ciśnienia można jednak z bardzo dobrym skutkiem wyeliminować przy zastosowaniu odpowiedniej obróbki matematycznej uzyskanych wyników [8, 11, 29, 30] .

Podsumowując rozważania dotyczące nowych metod mapowania ciśnienia opartych na wykorzystaniu powłok PSP można stwierdzić, iż są to innowacyjne techniki o dużym potencjale rozwojowym. Na obecną chwilę nie są jednak na tyle dopracowane, aby zostać powszechnie wykorzystane w wielu omówionych dziedzinach. Stwarza to duże możliwości oraz wyzwania przed badaczami z całego świata, ze względu na ciągle rosnące zapotrzebowanie przemysłu na tego typu systemy pomiarowe.

3.2. Mapowanie rozkładu ciśnienia oraz temperatury w tunelach aerodynamicznych

3.2.1. Rodzaje tuneli aerodynamicznych

Tunel aerodynamiczny jest urządzeniem badawczym mającym postać tunelu, w którym w trakcie pomiarów umieszcza się model badanego obiektu w zadanej skali i wytwarza się ciągły przepływ powietrza, a następnie rejestruje się zmiany wybranych parametrów takich jak ciśnienie, temperatura czy siły działające na model powstające w wyniku oddziaływania strumienia powietrza na ten model. W tunelach często wykonuje się także badania polegające na wizualizacji opływu badanego obiektu przez strumień płynu, które mogą przyjmować postać, na przykład, wizualizacji dymowej. Za ruch powietrza w tunelu odpowiedzialne są turbiny napędzane silnikami elektrycznymi lub silniki turbinowe, specjalne dysze, przepustnice oraz lotki. Ponieważ strumień powietrza wytwarzany przez turbiny ma wysoce burzliwy charakter, do jego stabilizacji i uzyskania pożądanego profilu przepływu powietrza (wiatru) stosuje się w tunelu różne dodatkowe elementy i stabilizatory takie jak iglice, prostownice przepływu, klocki drewniane zamontowane na podłodze tunelu i służące, na przykład, do symulacji terenu i zabudowań (tzw. otoczenia aerodynamicznego badanych obiektów), czy panele przyścienne (tunele aerodynamiczne z warstwą przyścienną). Dzięki względności ruchu płynu opływającego badany model, badania w tunelu aerodynamicznym mogą stanowić odwzorowanie rzeczywistych warunków zarówno dla obiektów nieruchomych poddawanych działaniu strumienia płynu, jak na przykład w przypadku konstrukcji budowlanych poddawanych działaniu wiatru, jak również dla obiektów w rzeczywistości znajdujących się w ruchu i opływanych przez płyn na skutek ich poruszania się w środowisku tego płynu, tak jak w przypadku maszyn transportowych (np. samochodów, samolotów). Względność ruchu płynu w drugim przypadku znacząco ułatwia pomiary, gdyż tunel aerodynamiczny umożliwia odwzorowanie zachowania się obiektu znajdującego się w ruchu przy pomocy nieruchomego modelu tego obiektu i wymuszonego obiegu płynu, co znacząco ułatwia chociażby rejestrowanie danych przy pomocy przewodowych czujników ciśnienia i temperatury oraz obserwację opływu przez stacjonarnego obserwatora [31, 32, 33, 34] .

Ze względu na rodzaj obiegu powietrza, tunele aerodynamiczne możemy podzielić na tunele o obiegu otwartym (tunele Eiffla oraz tunele NPL – od ang. National Physical Laboratory), zamkniętym (tunele Prandtla/ Gottingen) oraz mieszanym. W tym ostatnim przypadku, w zależności od zapotrzebowania, możliwe jest ustawienie tunelu w trybie otwartym, w którym powietrze do tunelu jest pobierane z czerpni zewnętrznej, a po przepływie przez tunel wyrzucane na zewnątrz budynku lub w trybie zamkniętym w którym powietrze obiegowe krąży w obiegu zamkniętym w tunelu [6] .

Ze względu na maksymalną prędkość przepływu powietrza możliwą do uzyskania w tunelach aerodynamicznych możemy je podzielić na:

- Tunele poddźwiękowe (prędkość poniżej 0,8 Mach);
- Tunele transoniczne (prędkość od 0,8 Mach do 1,2 Mach);

- Tunele naddźwiękowe (prędkość od 1,2 Mach do 5 Mach);
- Tunele hipersoniczne (prędkość powyżej 5 Mach).

Ciekawą alternatywą dla klasycznych tuneli aerodynamicznych są tzw. tunele aerodynamiczne na otwartym powietrzu (ang. *Windshapers*). Tego typu tunele w ostatnim czasie zaczęły być wykorzystywane do testów samolotów oraz dronów w ruchu swobodnym. Ich główną zaletą jest fakt, iż pozwalają wykonać pomiary dla samolotów o danej wielkości za ułamek ceny wykonania takich pomiarów w tunelu klasycznym. Tunele aerodynamiczne na wolnym powietrzu różnią się od tradycyjnych tuneli aerodynamicznych tym, że obszar testowy jest otwarty na środowisko i nie jest zamknięty w tunelu. Ściany wokół wentylatorów wytwarzają trójwymiarowy przepływ wiatru w oparciu o funkcję trzech zmiennych (x, y, z). Informacje o pożądanym profilu wiatru są przekazywane do programowalnych wentylatorów, które mogą generować wszelkiego rodzaju profile wiatru, takie jak fale, turbulencje czy porywy wiatru. Strumień wiatru jest kierowany przez otwarty obszar testowy, w którym znajduje się samolot, co pozwala dronowi, wyposażonemu w odpowiednią kamerę pomiarową, latać swobodnie wokół badanego obiektu, bez konieczności stacjonarnego montowania kamery. Tunele te posiadają funkcję pochylania, która pozwala im obrócić się nawet o 90°. Pozwala to użytkownikowi ćwiczyć najbardziej krytyczne fazy lotu, symulując efekt przyziemny, termiczne prądy wstępujące, boczne wiatry itp. Ponadto do obszaru testowego można dodać efekty klimatyczne, takie jak deszcz, śnieg lub mgła [31, 33, 35].

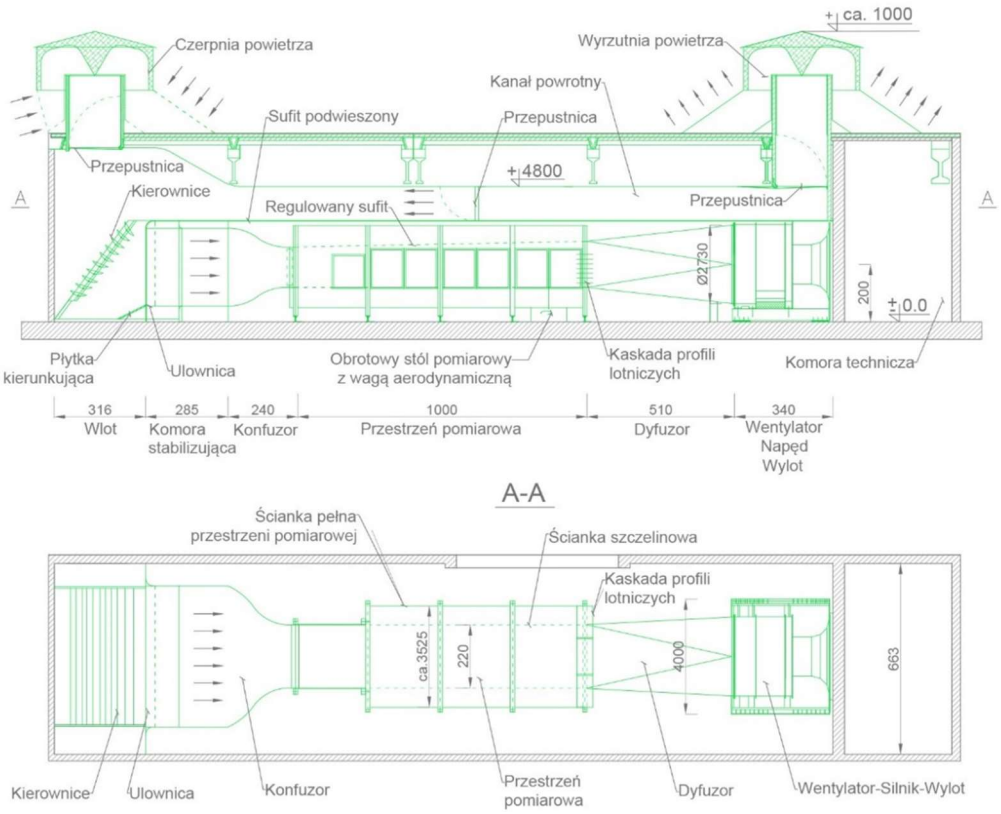
3.2.2. Tunel aerodynamiczny w LIW PK

Tunel aerodynamiczny znajdujący się w Laboratorium Inżynierii Wiatrowej Politechniki Krakowskiej jest tunelem poddźwiękowym o obiegu mieszanym. Oznacza to, że przy zamkniętych przepustnicach może pełnić on rolę tunelu o obiegu zamkniętym. Wówczas powietrze wylatujące z tunelu powraca do tunelu kanałem powrotnym nad przestrzenią pomiarową i wstępną tunelu. Przy otwartych przepustnicach tunel w LIW PK staje się tunelem otwartym, w którym powietrze wlatujące do tunelu czerpane jest z zewnątrz budynku przez czerpnię powietrza zewnętrznego, usytuowaną nad wlotem na dachu budynku, a odprowadzane jest także na zewnątrz budynku przez wyrzutnię powietrza usytuowaną za wentylatorem napędowym. Obieg otwarty w tunelu stosowany jest zwykle do badań wizualizacji przepływu, takich jak wizualizacja dymowa.

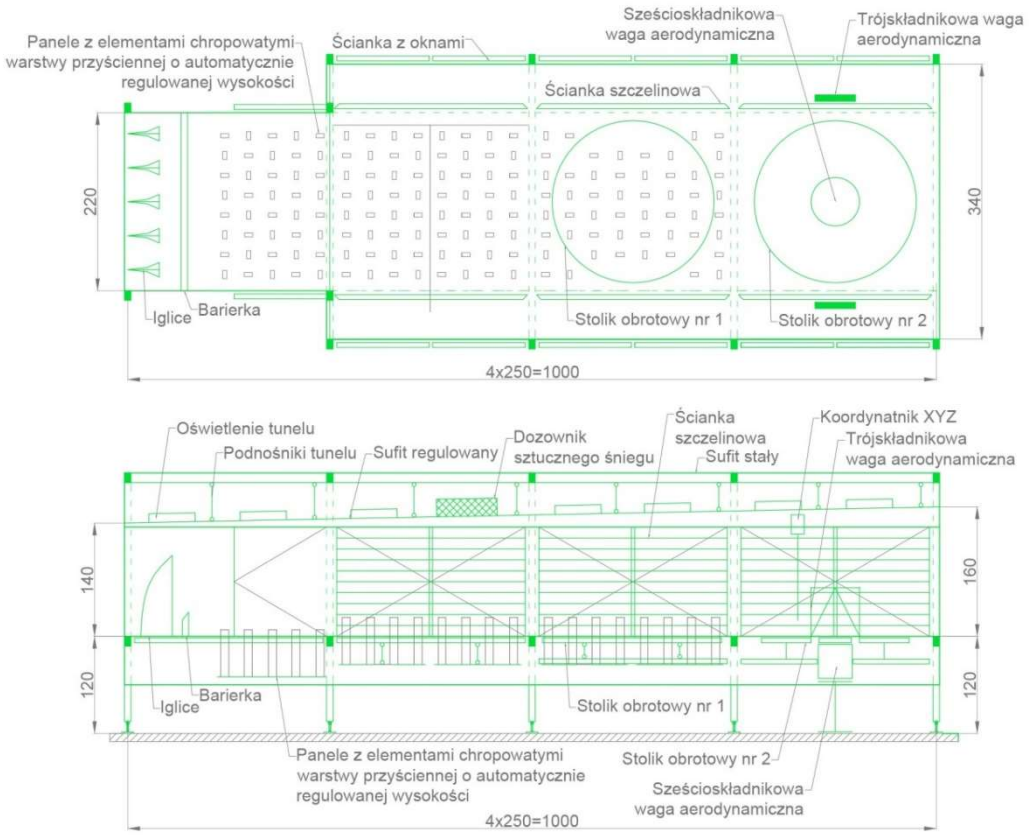
Przestrzeń pomiarowa tunelu o szerokości 2,2 m oraz długości 10 m posiada zmienną wysokość zaczynającą się od 1,4 m na początku i dochodzącą do 1,6 m na końcu przestrzeni pomiarowej. Maksymalna średnia prędkość przepływu powietrza w przestrzeni pomiarowej wynosi 40 m/s. Formowanie profilu prędkości średniej wiatru i turbulencji atmosferycznej odbywa się w pierwszej części przestrzeni pomiarowej, na długości ponad 6 m. Do formowania profilu prędkości wiatru oraz turbulencji są wykorzystywane siatki turbulizacyjne, bariery, iglice i klocki o odpowiedniej geometrii i rozstawie oraz regulowanej mechanicznie wysokości.

Przestrzeń pomiarową tunelu można podzielić na cztery segmenty o długości 2,50 m każdy, z których pierwszy segment posiada pełne ściany (z oknami obserwacyjnymi), natomiast pozostałe segmenty posiadają ażurowe ściany boczne z poziomymi regulowanymi szczelinami, których zadaniem jest zminimalizowanie tzw. efektu blokowania przepływu. W segmencie trzecim i czwartym w podłodze tunelu zlokalizowane są dwa okrągłe stoły pomiarowe o średnicy 2 m i kącie obrotu do 180°. Pierwszy przeznaczony jest głównie do badań zjawisk opływu i ich wizualizacji oraz do symulacji obciążenia śniegiem dachów. Drugi stół przeznaczony jest do badań aerodynamicznych i aeroelastycznych budowli i konstrukcji. W górnej części przestrzeni pomiarowej znajduje się urządzenie do mocowania sond pomiarowych i różnego rodzaju czujników, umożliwiające ich ruch w osiach *x, y, z* na całej długości tunelu. W tylnej części tunelu są zlokalizowane dwie wagi aerodynamiczne do pomiarów sił i momentów aerodynamicznych (sześcioskładnikowa oraz trójskładnikowa). Na samym końcu przestrzeni pomiarowej znajduje się kaskada profili poziomych, odpowiedzialna za zmniejszenie wpływu wirów generowanych przez wentylator na przepływ powietrza w obszarze stołu obrotowego. Za przestrzenią pomiarową znajduje się dyfuzor o długości 5 m i prostokątnym przekroju początkowym który w miarę zbliżania się do końca dyfuzora przechodzi w przekrój kołowy. Po stronie ssącej tunelu znajduje się wentylator osiowy, jednostopniowy, o sprawności rzędu 0,9, średnicy zewnętrznej 2,72 m i prędkości końca łopaty do ok. 100 m/s. Wentylator jest napędzany przez silnik prądu zmiennego o mocy 200 kW i obrotach nominalnych 750 obr./min. Tunel aerodynamiczny LIW PK jest wyposażony w szereg mobilnych czujników i sond pomiarowych, dedykowanych do pomiaru prędkości przepływu i jego turbulencji, pomiaru ciśnienia wiatru w przepływie, pomiaru ciśnienia wiatru na ścianach modeli, pomiaru sił i momentów aerodynamicznych działających na cały model lub na sekcję modelu w przepływie płaskim, pomiaru drgań modeli aeroelastycznych, wizualizacji opływu oraz badania rozprzestrzeniania się zanieczyszczeń. Do pomiarów ciśnień na powierzchniach modeli w LIW PK wykorzystuje się systemy wielokanałowych skanerów ciśnień (64-kanałowe skanery 16TC/DTC firmy Pressure Systems - Melbourne, Australia) [6, 32, 36, 37, 38].

Konstrukcję tunelu aerodynamicznego LIW PK oraz jego przestrzeni pomiarowej w formie rzutów przedstawiono odpowiednio na rysunkach 3 oraz 4. Wymiary są podane w centymetrach.



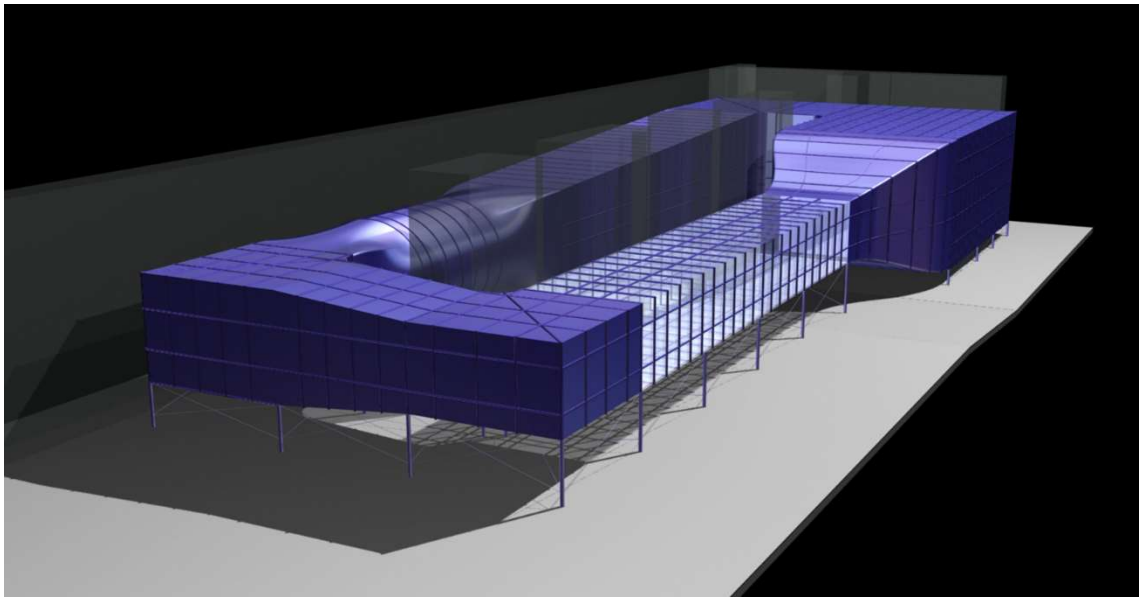
Rys. 3. Rzuty struktury tunelu LIW PK z góry i z boku [38].



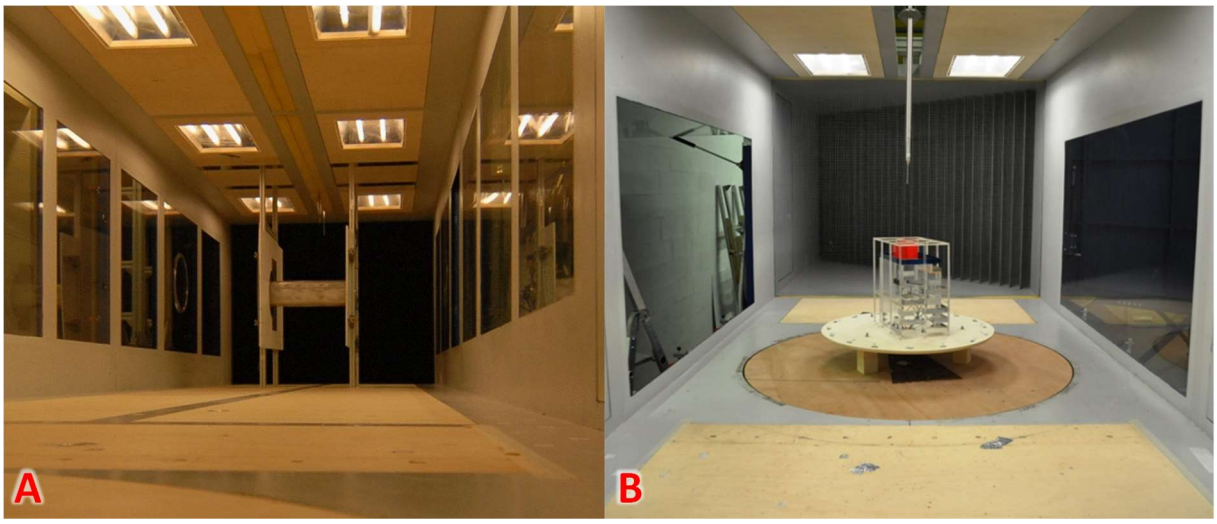
Rys. 4. Rzuty przestrzeni pomiarowej tunelu LIW PK z góry i z boku [38] .

3.2.3. Tunel aerodynamiczny w DICCA-UniGe

Tunel aerodynamiczny znajdujący się w Laboratorium Wydziału Inżynierii Lądowej, Chemicznej i Środowiska Uniwersytetu w Genui (wł. *Dipartimento di Ingegneria Civile, Chimica e Ambientale Università Degli Studi Di Genova* – DICCA UniGe) jest poddźwiękowym tunelem typu ABL (ang. *Atmospheric Boundary Layer Wind Tunnel*) o obiegu zamkniętym. W części ssącej tunelu znajduje się wentylator osiowy o średnicy 1,8 m, napędzany silnikiem o mocy 132 kW, odpowiedzialny za generowanie wiatru. Prędkość obrotów wentylatora można ustawiać przy pomocy regulatora obrotów, co zapewnia możliwość precyzyjnego ustalenia prędkości wiatru w tunelu do wartości ok. 32 m/s. Przestrzeń pomiarowa o długości 8,8 m, szerokości 1,70 m oraz wysokości 1,35 m zawiera dwa różne segmenty testowe. Na początku przestrzeni pomiarowej znajduje się pierwszy segment testowy (TS1) służący do badań aerodynamicznych i aeroelastycznych modeli mostów. W obrębie tego segmentu pomiarowego grubość warstwy przyściennej wynosi ok. 2 cm, a poziom turbulencji jest mniejszy niż 0,25 % dla dowolnej prędkości wiatru. Poziom turbulencji można zwiększyć poprzez zamontowanie odpowiednich siatek turbulizujących. Drugi segment pomiarowy (TS2), zlokalizowany na końcu przestrzeni pomiarowej, jest wyposażony w stół obrotowy i służy głównie do oceny oddziaływania wiatru na konstrukcje (np. budynki, turbiny wiatrowe, dachy i statki) oraz komfortu pieszych, a także do analizy pól wiatrowych w terenie złożonym topograficznie. Dzięki zamontowaniu iglic oraz bloków chropowatości (klocków) w określonych konfiguracjach możliwe jest modelowanie w tym segmencie warunków panujących w różnych warstwach atmosfery. Tunel jest wyposażony w dwie wagi aerodynamiczne, dwa precyzyjne silniki krokowe używane do obracania modeli przekrojowych (znajdujące się w segmencie TS1), stanowisko dynamiczne o dwóch stopniach swobody zlokalizowane w TS1 i wyposażone w amortyzatory wiroprądowe zdolne do symulowania pożądanego współczynnika tłumienia podczas testów aeroelastycznych, cztery laserowe czujniki pomiarowe wykorzystywane do testów aeroelastycznych (w segmencie TS1), wielokanałowe (96 kanałów + 3660 kanałów) systemy punktowych czujników ciśnienia, dwa systemy pomiaru prędkości wiatru (wielootworowa sonda kobra), systemy pomiaru prędkości wiatru przy powierzchniach do analizy komfortu wiatrowego przechodniów (sondy Irwin i Kanomax), system wizualizacji przepływu w technologii SPIV (ang. Stereo Particle Image Velocimetry), system gorącego-drutu (*ang. hot-wire system*) do pomiaru prędkości przepływu. Ponadto, tunel DICCA UniGe jest wyposażony w specjalny prototypowy system siatek do generowania profili wiatru reprezentatywnych dla zdarzeń burzowych. Wizualizację 3D tunelu DICCA UniGe oraz fotografie przestrzeni pomiarowej tunelu przedstawiono odpowiednio na rysunkach 5 oraz 6 [39].



Rys. 5. Wizualizacja 3D tunelu aerodynamicznego DICCA UniGe [39].



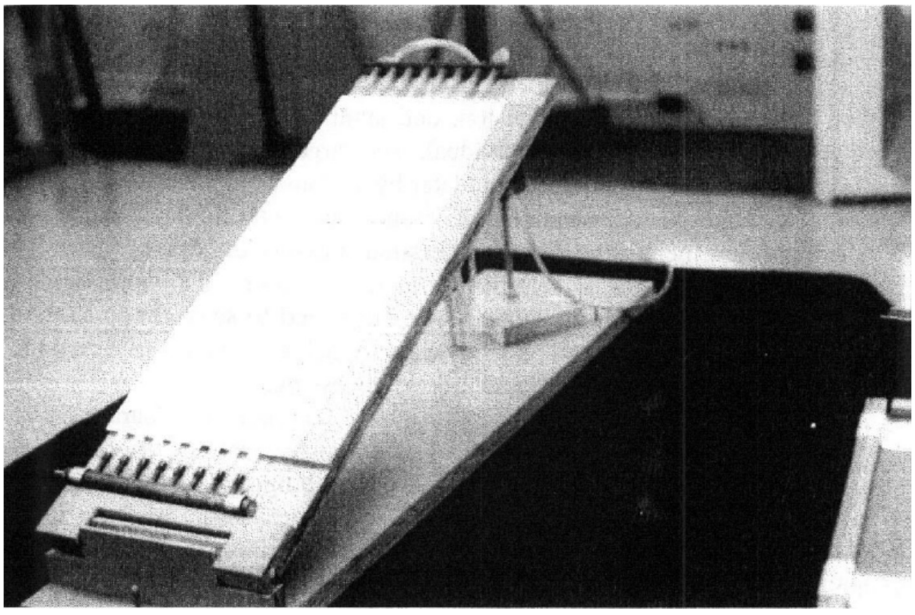
Rys. 6. Fotografia segmentu TS1 (A) oraz TS2 (B) przestrzeni pomiarowej tunelu aerodynamicznego DICCA UniGe [39].

3.2.4. Niskociśnieniowe testy aerodynamiczne - mapowanie rozkładu ciśnienia

Jako niskociśnieniowe testy w tunelach aerodynamicznych rozumie się testy prowadzone przy niewielkich prędkościach przepływu powietrza (poniżej 0,4 Mach), gdzie powietrze jest rozważane jako nielepkie i nieściśliwe medium obiegowe. Zastosowania tego typu testów aerodynamicznych można odnaleźć m.in. w aeronautyce, motoryzacji oraz inżynierii wiatrowej [40].

Podstawowym parametrem stanu, którego pomiary są powszechnie wykonywane w trakcie tego typu testów aerodynamicznych jest ciśnienie. Jednym z najstarszych i najprostszym w budowie urządzeniem do pomiaru ciśnienia względnego (względem ciśnienia odniesienia) jest manometr. Do manometrów o najprostszej budowie należy manometr cieczowy typu U-rurka. Składa się on z rurki szklanej zgiętej w kształt litery U i wypełnionej cieczą oraz podziałki milimetrowej, a jego zasada

działania opiera się na równości ciśnień na poziomych powierzchniach ekwipotencjalnych w naczyniach połączonych. Różnica ciśnień jest wyznaczana na podstawie różnicy poziomów cieczy w obydwu ramionach U-rurki. Manometr jest najbardziej podstawowym, łatwo dostępnym przyrządem do pomiaru ciśnienia. Manometry są często używane do kalibracji i sprawdzania innych urządzeń, ponieważ trudno jest uzyskać dokładniejszy i bardziej precyzyjny wynik w zakresie ciśnień, które są zwykle przedmiotem zainteresowania poddźwiękowych testów aerodynamicznych. W przeszłości, w tunelach aerodynamicznych do pomiaru ciśnienia wykorzystywano szeroką gamę manometrów. Obejmowały one zarówno proste manometry typu U-rurka, w których wykorzystywano linijkę lub pasek papieru milimetrowego do pomiaru wysokości cieczy, duże zespoły manometrów rurkowych składające się nawet z 200 rurek ze zbiornikami o stałym poziomie w celu utrzymania referencyjnej wysokości cieczy, a nawet manometry, których wskazania można było precyzyjnie odczytać za pomocą różnego typu specjalistycznych przyrządów do odczytu i rejestrowania danych tego typu. Pojedyncze manometry w kształcie litery U oraz manometry precyzyjne pozwalały jednocześnie odczytać maksymalnie dwie wartości ciśnienia, co było niewystarczającym wynikiem pod kątem badania rozkładu ciśnienia na powierzchniach modeli w tunelach aerodynamicznych. Dlatego do tego celu stosowano duże manometry wielorurkowe (wieloprzewodowe). Proste, precyzyjne i małe manometry wieloprzewodowe były zwykle odczytywane i rejestrowane przez osobę fizyczną. Zazwyczaj fotografowano wskazania takich manometrów, a zdjęcia odczytywano później różnymi technikami [40, 41, 42].



Rys. 7. Fotografia historyczna manometru cieczowego wielorurowego [40].

Przełomem w systemach do pomiaru ciśnienia w tunelach aerodynamicznych było zastosowanie do tego celu przetworników ciśnienia. Są to urządzenia, które zapewniają elektryczną odpowiedź na ciśnienie lub zmianę ciśnienia. Przetworniki, powszechnie stosowane w tunelach aerodynamicznych przy niskich prędkościach, można podzielić na dwie klasy. Pierwsza z nich obejmuje przetworniki

służące do monitorowania warunków przepływu w tunelu. Urządzenia te muszą być bardzo dokładne i bardzo stabilne w całym zakresie warunków pracy konkretnego tunelu. Druga klasa obejmuje przetworniki stosowane do mapowania rozkładu ciśnień na powierzchniach badanych modeli. W przypadku tych przetworników krytyczny jest rozmiar pojedynczego przetwornika (powinien być możliwie niewielki, aby zajmować jak najmniejszą ilość miejsca na powierzchni modelu), a także cena pojedynczego przetwornika, gdyż często występuje konieczność zastosowania nawet kilkuset przetworników w celu wyznaczenia rozkładu ciśnienia na wszystkich powierzchniach pojedynczego modelu. Najczęściej stosuje się membranowe przetworniki ciśnienia, w których elementem pomiarowym jest membrana (ze stali nierdzewnej lub kwarcu) stanowiąca fragment materiału odkształcający się pod wpływem ciśnienia. Najczęściej do pomiaru odkształcenia membrany stosuje się bezpośrednio przymocowane do niej czujniki tensometryczne. Istnieją również przetworniki wykorzystujące elementy piezoelektryczne wytwarzające napięcie elektryczne w odpowiedzi na przyłożone ciśnienie. Przetworniki piezoelektryczne są w stanie mierzyć wahania ciśnienia o wyższej częstotliwości niż typowe przetworniki membranowe. Przetworniki te są najczęściej używane do pomiaru ciśnień zmieniających się w czasie, ale oczywiście można przy ich pomocy wyznaczyć także średnie ciśnienia (uśrednione względem czasu). Obecnie do mapowania rozkładu ciśnienia na powierzchniach badanych modeli w trakcie niskociśnieniowych testów aerodynamicznych stosuje się wielokanałowe skanery ciśnienia, do których sygnał ciśnieniowy z wielu punktów pomiarowych jest transportowany specjalnymi przewodami ciśnieniowymi (najczęściej silikonowymi) w postaci sygnału pneumatycznego. Sygnał taki jest analizowany, w skanerze który pozwala na jednoczesny odczyt ciśnienia z wszystkich punktów pomiarowych. Tego typu rozwiązania powszechnie wykorzystuje się w obrębie inżynierii wiatrowej, która stanowi potencjalny obszar zastosowań spektroskopowych systemów pomiarowych dyskutowanych w niniejszej pracy. W tym obszarze badań aerodynamicznych jednymi z najczęściej wykonywanych badań są testy modeli konstrukcji budowlanych w tunelach aerodynamicznych. Testy takie prowadzi się najczęściej w celu zbadania odporności takich konstrukcji na działanie wiatru. Modele budynków przeznaczone do tego typu testów stanowią najczęściej ich odwzorowanie w skalach 1:100 lub 1:300. Pomiary prowadzi się dla prędkości przepływu powietrza w tunelu nie przekraczającej 35 m/s, a najczęściej w zakresie pomiędzy 2 m/s do 20 m/s w celu właściwego odwzorowania oddziaływania wiatru na rzeczywiste konstrukcje budowlane. Uzyskuje się wówczas wartości ciśnienia dynamicznego w tunelu na poziomie 200 Pa (dla prędkości wiatru równej 20 m/s), a rejestrowany gradient ciśnień na pojedynczej ścianie modelu konstrukcji budowlanej nie przekracza zwykle wartości 150 Pa. Ciśnienie różnicowe między dwoma punktami pomiarowymi mieści się wiec zwykle w granicach od 0,1 Pa do 10 Pa. Do rejestrowania tak niewielkich różnic ciśnienia konieczne jest stosowanie bardzo czułych sensorów ciśnienia. Do tego celu powszechnie stosuje się wspomniane wcześniej wielokanałowe (najczęściej 64-kanałowe) skanery ciśnienia oraz ich zespoły, charakteryzujące się rozdzielczością rzędu 0,001 Pa, wyposażone najczęściej w 24-bitowe przetworniki ciśnienia. Osobnym zagadnieniem jest zdolność do

pomiaru dynamicznych zmian ciśnienia zachodzących w tunelu, która jest charakteryzowana przez częstotliwość zbierania danych danego skanera lub innego systemu sensorycznego. Częstotliwości te dochodzą nawet do kilku tysięcy Herców dla skanerów stosowanych w ramach inżynierii wiatrowej. Zagadnienie to nie będzie jednak dalej dyskutowane szczegółowo, gdyż opracowane w ramach niniejszej pracy systemy sensoryczne są dedykowane do pomiaru średnich wartości ciśnień różnicowych na powierzchniach badanych modeli [6, 22, 40, 43].

Rys. 8. Fotografia współczesnego miniaturowego wielokanałowego skanera ciśnień (64-kanałowy skaner 16TC/DTC firmy Pressure Systems) dedykowanego do testów w tunelach aerodynamicznych w zakresie inżynierii wiatrowej.

3.2.5. Rozkład temperatury w trakcie testów aerodynamicznych

Temperaturę strumienia przepływającego gazu jaka byłaby wskazywana przez sondę adiabatyczną znajdująca się w równowadze termicznej i spoczynku względem gazu nazywamy temperaturą statyczną. Natomiast temperaturą dynamiczną nazywamy temperaturę mierzoną przez sondę znajdującą się w ruchu względem gazu. Z racji, iż ruch jest względny odpowiada ona temperaturze wskazywanej przez sondę znajdującą się w spoczynku względem układu odniesienia i opływaną przez gaz o niezerowej prędkości względem tego samego układu odniesienia. Można więc stwierdzić, iż różnice temperatur mogące występować w trakcie pomiarów w tunelach aerodynamicznych dotyczą wartości temperatury dynamicznej. Dla pomiarów w poddźwiękowych tunelach aerodynamicznych różnice temperatury dynamicznej są jednak bardzo niewielkie. Przykładowo, różnice temperatury występujące w tunelu wynoszą ok. 0,56 K przy prędkości powietrza 0.1 Mach (34 m/s) oraz 5,56 K przy prędkości powietrza 0.3 Mach (102 m/s). Można zatem przypuszczać, iż różnice temperatury na powierzchni badanych modeli przy różnicach ciśnienia rzędu kilku Paskali są bardzo niewielkie. Dlatego rozkład temperatury na badanych powierzchniach w trakcie testów aerodynamicznych byłby ciężki do zarejestrowania. Z dużym prawdopodobieństwem można także przypuszczać, iż tak niewielkie różnice temperatury nie mają istotnego wpływu na odpowiedź większości systemów stosowanych do pomiaru ciśnienia [6, 40].

Zupełnie inaczej wygląda sytuacja w naddźwiękowych tunelach aerodynamicznych. W tym przypadku zmiany temperatury powietrza mogą zachodzić na skutek występowania trzech różnych zjawisk, do których należą:

- rozprężanie powietrza w opróżniających się zbiornikach magazynujących powietrze,
- zjawisko Joule'a-Thomsona w zaworze regulującym ciśnienie oraz
- adiabatyczne rozprężanie powietrza przez dyszę naddźwiękową.

Pierwsze z tych zjawisk występuje, ponieważ podczas działania tunelu aerodynamicznego dochodzi do rozprężania powietrza zgromadzonego w zbiornikach magazynujących powietrze. Zbiorniki te przed pomiarem są powoli nabijane do stosunkowo wysokiego ciśnienia przez sprężarkę. W momencie rozpoczęcia pomiaru powietrze jest szybko wypuszczane z komory zbiorników, przez zawór regulujący ciśnienie, do wlotu tunelu aerodynamicznego i sekcji testowej, a następnie przez dyfuzor do atmosfery. Taki przepływ w tunelu aerodynamicznym trwa zwykle od 10 do 40 sekund. Zawór regulujący ciśnienie utrzymuje stałe ciśnienie spiętrzenia przepływu przez tunel aerodynamiczny, ale ciśnienie powietrza pozostającego w zbiorniku spada w miarę zużycia powietrza, powodując spadek temperatury. Średnie różnice temperatury powodowane przez ten efekt wahają się w granicy od 5 K nawet do 15 K (dla 6-sekundowego opróżniania zbiornika oraz ciśnienia 600 kPa) [44, 45].

Drugie przedstawione zjawisko zachodzi gdy powietrze ze zbiorników jest dławione przez zawór regulujący ciśnienie tunelu aerodynamicznego, co wywołuje spadek temperatury, na skutek występowania tzw. efektu Joule'a-Thomsona (zmiana temperatury gazu podczas izentalpowego rozprężania gazu z obszaru o wyższym ciśnieniu do obszaru o ciśnieniu niższym). W tunelach aerodynamicznych, gdzie stosunek ciśnienia w zbiorniku do ciśnienia spiętrzenia w komorze jest wysoki, ten efekt gazu rzeczywistego może być znaczny. Jednakże w przypadku większych tuneli aerodynamicznych, w których stosunek ciśnienia w zbiorniku do ciśnienia w komorze jest stosunkowo niski, efekt jest niewielki w porównaniu z wielkością spadku temperatury w samych zbiornikach magazynowych [44, 46].

Trzecie zjawisko jest związane z adiabatycznym rozprężaniem powietrza przez dyszę w celu uzyskania przepływu naddźwiękowego. Ponieważ prędkość powietrza w zbiorniku przed dyszą jest zazwyczaj bardzo mała (mach < 0,05) zakłada się, że powietrze przepływające przez dyszę rozpręża się ze stanu spoczynku, a warunki w zbiorniku są stagnacyjne. Zakładając typową początkową temperaturę stagnacji wynoszącą około 300 K (27°C), można wyznaczyć statyczną temperaturę powietrza na wejściu do odcinka testowego w tunelu aerodynamicznym wynoszącą 207 K (–66°C) przy 1,5 Macha, 167 K (–106°C) przy 2 Mach, 107 K (–166°C) przy 3 Mach i 71 K (–202°C) przy 4 Mach [44].

Jak można łatwo zauważyć w tunelach naddźwiękowych obserwowane różnice temperatur są znacząco wyższe niż w tunelach poddźwiękowych, a ich wartości mogą w bardzo dużym stopniu zaburzać wskazania systemów do pomiaru ciśnienia, które nie są odporne na tak duże wahania temperatury układu. Dlatego podczas projektowania systemów sensorycznych do zastosowania w

tunelach naddźwiękowych bardzo duże znaczenie ma zapewnienie odpowiedniej odporności tych systemów sensorycznych na wahania temperatury [44, 45, 46].

3.3. Sensory luminescencyjne i zjawisko wygaszania luminescencji

3.3.1. Definicje i przykłady

Luminescencją nazywamy zjawisko świecenia ciał (luminoforów) pod wpływem czynników takich jak różne rodzaje promieniowania, reakcje chemiczne czy oddziaływania fizyczne. Cechą charakterystyczną tego zjawiska jest fakt, iż nie powoduje ono zmiany temperatury ciała ani nie jest wywołane jego rozgrzaniem do temperatury żarzenia. Ze względu na rodzaj czynnika wywołującego zjawisko luminescencji, możemy wyróżnić m.in.:

- Chemiluminescencję, która występuje na skutek zachodzenia reakcji chemicznej w układzie, np. chemiluminescencja luminolu w wyniku jego utleniania żelazicyjankiem potasu,
- Elektroluminescencję, występującą po przyłożeniu prądu elektrycznego, np. elektroluminescencja związków pierwiastków grupy III i V układu okresowego, wykorzystywana w diodach LED,
- Sonoluminescencję, występującą na skutek oddziaływania ultradźwięków, którą można zaobserwować na przykład w przypadku bąbelków gazu zawieszonych w cieczy, które powstają w wyniku kawitacji akustycznej,
- Rentgenoluminescencję, wywołaną oddziaływaniem promieniowania rentgenowskiego, obserwowaną na przykład dla wolframianu wapnia $CaWO_4$,
- Radioluminescencję wywołaną oddziaływaniem promieniowania jonizującego typu α, β lub γ oraz promieniowania kosmicznego, obserwowaną w przypadku wolframianu lutetu (Lu_2WO_6:Bi),
- Triboluminescencję, wywołaną oddziaływaniem mechanicznym na ciało, na przykład poprzez jego ścieranie lub zginanie, którą obserwujemy np. dla kwasu N-acetyloantranilowego, bezwodnika kwasu ftalowego czy sześciowodnego azotanu(V) uranylu,
- Bioluminescencję, która może być wywołana różnymi reakcjami chemicznymi zachodzącymi w organizmach żywych, takich jak na przykład łycznik ochrowy czy robaczki świętojańskie. Często za występowanie bioluminescencji odpowiada fakt, iż niektóre organizmy żywe produkują substancje chemiczne, których utlenianie prowadzi do chemiluminescencji. Związki takie nazywa się lucyferynami, a ich przykłady przedstawiono na rysunku 9.

A B

Rys. 9. Wzór strukturalny lucyferyny robaczków świętojańskich ($C_{11}H_8N_2O_3S_2$) (A) oraz panalu odpowiedzialnego za bioluminescencję łycznika ochrowego (B).

- Termoluminescencję, która co prawda zachodzi pod wpływem podwyższonej temperatury, ale zawsze poniżej temperatury żarzenia, dlatego nie jest ona rodzajem promieniowania cieplnego. Zjawisko to można zaobserwować na przykład w przypadku fluorytu.
- Fotoluminescencję, występującą na skutek absorpcji promieniowania o krótszej długości fali i emisję promieniowania o dłuższej długości fali. Ze względu na czas jaki upływa pomiędzy absorpcją a emisją promieniowania oraz multipletowość stanu wzbudzonego, z którego zachodzi emisja można wyróżnić fluorescencję oraz fosforescencję. Fluorescencja jest to proces fotofizyczny, dla którego od pochłonięcia światła przez cząsteczkę do jego emisji nie upłynęło więcej niż 10^{-8} s, przy czym emisja światła fluorescencji zachodzi z singletowych stanów wzbudzonych. Jeżeli wspomniany czas jest dłuższy niż 10^{-8} s, zjawisko takie określamy zwykle mianem fosforescencji, przy czym za emisję fosforescencji odpowiedzialne są trypletowe stany wzbudzone. Dla rozróżnienia, czy mamy do czynienia z fluorescencją czy fosforescencją, kluczowy jest także czas trwania fotoluminescencji. Fluorescencja występuje jedynie w momencie oświetlania luminoforu światłem wzbudzenia. Natomiast fosforescencja występuje również przez pewien łatwo zauważalny czas po zakończeniu naświetlania luminoforu światłem wzbudzenia. Fluorescencję możemy zaobserwować na przykład podczas oświetlania światłem ultrafioletowym związków z rodziny kumaryn oraz licznych barwników organicznych takich jak fluoresceina, eozyna czy erytrozyna. Stosując również światło ultrafioletowe można wywołać fosforescencję na przykład siarczku cynku lub glinianu strontu. Różne rodzaje zjawiska luminescencji można też zaobserwować w przypadku aromatycznych oraz heterocyklicznych związków organicznych, organiczno-nieorganicznych kompleksów metali (np. lantanowców, metali szlachetnych) z ligandami organicznymi, a także związków biologicznie czynnych takich jak aminokwasy aromatyczne (tryptofan, tyrozyna, fenyloalanina), zasady azotowe nukleotydów w DNA i RNA (adenina, guanina, cytozyna, tymina, uracyl), barwniki roślinne (chlorofil, bakteriochlorofil i karotenoidy) oraz niektóre witaminy i hormony (ryboflawina) [47, 48].

Zależność intensywności luminescencji (I_L) od stężenia luminoforu w cienkowarstwowej powłoce dla niskich stężeń (zwykle poniżej 0,1 %mas.) przyjmuje postać rosnącej funkcji liniowej, którą opisać można równaniem 1.

$$\boldsymbol{I_L = 2.303 \cdot k \cdot I_{EX} \cdot \Phi \cdot \varepsilon \cdot g \cdot C} \quad \textbf{(1)}$$

gdzie:

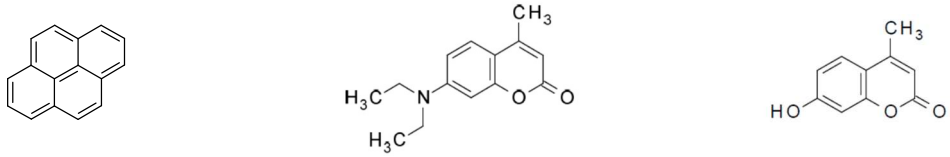
- k – współczynnik efektywności zbierania światła przez detektor (dla typowej kamery CCD: k = 0.03) [49],
- I_{EX} – natężenie światła wzbudzenia padającego na powierzchnię powłoki [$mol_{photons}\ s^{-1}\ cm^{-2}$],
- Φ - wydajność kwantowa luminescencji,
- ε – molowy współczynnik ekstynkcji luminoforu przy długości fali wzbudzenia [$dm^3 \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$],
- C – molowe stężenie luminoforu [$mol \cdot dm^{-3}$],
- g – długość drogi optycznej (grubość powłoki) [cm].

Powyżej pewnej granicznej wartości stężenia luminoforu w próbce, zaczynamy obserwować zjawisko autowygaszania luminescencji, zwane także wygaszaniem stężeniowym. Ponadto, w przypadku grubych powłok, natężenie światła wzbudzenia nie jest stałe w całej objętości próbki, tylko spada wykładniczo w miarę oddalania się od oświetlanej powierzchni. Czynniki te powodują, iż powyżej pewnego granicznego stężenia luminoforu, intensywność jego luminescencji nie rośnie już liniowo ze wzrostem stężenia [48, 50].

Analizując równanie 1 można także zauważyć, iż dla niskich stężeń luminoforu i przy zachowaniu tego stężenia na stałym poziomie oraz stałego natężenia światła wzbudzenia padającego na próbkę, intensywność luminescencji jest również liniową funkcją grubości próbki. Można więc przypuszczać, iż mierząc intensywność luminescencji emitowanej przez powłokę znakowaną luminoforem po jej oświetleniu światłem wzbudzenia o stałym natężeniu i odpowiedniej długości fali, jesteśmy w stanie ilościowo określać grubość powłoki oraz pośrednio również wartości parametrów które wpływają na zmiany tej grubości, takich jak na przykład nacisk wywierany na powłokę. Oczywiście, w tym celu konieczne jest wcześniejsze wyznaczenie krzywych kalibracyjnych mierzonego parametru od grubości powłoki lub bezpośrednio od intensywności luminescencji [48].

Sensory luminescencyjne, zwane także sondami luminescencyjnymi lub sondami fluorescencyjnymi (w przypadku związków wykazujących fluorescencję), to w ogólnym rozumieniu związki, których luminescencja jest wrażliwa na zmianę parametrów środowiska, w którym się znajdują, takich jak lepkość, polarność, stopień usztywnienia środowiska, itp. Sztandarowym przykładem takich związków jest piren, który w roztworach posiada dwa pasma fluorescencji. Pierwsze pasmo odpowiada fluorescencji pojedynczej cząsteczki pirenu, a drugie (długofalowe) za emisję promieniowania z ekscymeru (wzbudzonego dimeru) pirenu. Stosunek intensywności sygnału pochodzącego od pojedynczej cząsteczki do intensywności sygnału ekscymeru zmienia się ze zmianą niektórych parametrów otoczenia, takich jak lepkość ośrodka. Wynika to ze zmiany zdolności

cząsteczek pirenu do tworzenia ekscymeru, która zależy od szybkości dyfuzji cząsteczek i zmienia się ze zmianą lepkości otoczenia. Innym przykładem sond fluorescencyjnych są związki z rodziny kumaryn, które wykazują wrażliwość na zmiany mikrolepkości lub polarności środowiska. Większość kumaryn można zaliczyć do grupy sond fluorescencyjnych typu TICT (*Twisted Intramolecular Charge Transfer*), charakteryzujących się skręcaniem grupy funkcyjnej lub całej struktury cząsteczki w stanie wzbudzonym po zajściu wewnątrz-cząsteczkowego przeniesienia elektronu, co prowadzi do rozproszenia części energii wzbudzenia na sposób bezpromienisty. W efekcie, wraz ze zmianą wspomnianych parametrów otoczenia, widmo fluorescencji sond z rodziny kumaryn przesuwa się odpowiednio w stronę fal krótszych lub dłuższych. Jedną z najlepiej przebadanych grup sensorów tego typu stanowią 7-aminokumaryny, takie jak 7-dietyloamino-4-metylokumaryna (Coumarin 1), powszechnie stosowana do monitorowania procesów fotopolimeryzacji rodnikowej, a także 7-hydroksy-4-metylokumaryna oraz 7-metoksy-4-metylokumaryna, stosowane do monitorowania procesu utwardzania żywic epoksydowych trietylenotetraaminą. Struktury tych przykładowych sensorów luminescencyjnych przedstawiono na rysunku 10 [51, 52, 53].



A B C

Rys. 10. Wzór strukturalny pirenu (A), kumaryny 1 (B) oraz 7-hydroksy-4-metylokumaryny (C).

Niektóre związki zaliczane do grupy sensorów luminescencyjnych wykazują również wrażliwość ich widma luminescencji na zmiany parametrów takich jak temperatura (wówczas nazywamy je *termometrami molekularnymi*) lub na zawartość w środowisku specyficznych cząsteczek zwanych wygaszaczami luminescencji (ang. *quencher'*ami). Do popularnych wygaszaczy należy tlen, jony jodkowe oraz rozpuszczalniki takie jak woda [47, 48].

Zjawisko wygaszania luminescencji obejmuje ogół procesów powodujących zmniejszenie intensywności luminescencji danego związku (luminoforu). Możemy wyróżnić m.in.:

- Dynamiczne (kolizyjne) wygaszanie luminescencji,
- Statyczne wygaszanie luminescencji, najczęściej związane z tworzeniem się kompleksów wygaszacza z luminoforem,
- Wygaszanie związane z bezpromienistym rozproszeniem energii w postaci ciepła,
- Wygaszanie związane z innymi reakcjami i oddziaływaniami zachodzącymi w stanach wzbudzonych cząsteczek.

W przypadku wygaszania kolizyjnego musi zajść dyfuzja cząsteczki wygaszacza do bliskiego otoczenia cząsteczki luminoforu znajdującej się w stanie wzbudzonym. Łatwo więc wywnioskować, iż kinetyka wygaszania kolizyjnego zależy od szybkości dyfuzji cząsteczek wygaszacza i cząsteczek

luminoforu w otaczającym je środowisku, a pośrednio także od wszelkich parametrów mogących wpływać na szybkość dyfuzji, takich jak temperatura, ciśnienie czy długość drogi dyfuzji. Intensywność wygaszania kolizyjnego silnie zależy także od stężenia wygaszacza w środowisku luminoforu. W wyniku zderzenia wzbudzonej cząsteczki luminoforu z cząsteczką wygaszacza na ogół zachodzi przeniesienie energii wzbudzenia, w wyniku czego cząsteczka luminoforu przechodzi do swojego stanu podstawowego, a cząsteczka wygaszacza do stanu wzbudzonego. Ponieważ wzbudzone cząsteczki wygaszaczy zwykle nie są zdolne do luminescencji, rozpraszają energię wzbudzenia na drodze bezpromienistej, a całkowita intensywność luminescencji emitowana z układu spada [48, 50].

Wygaszanie statyczne jest procesem polegającym na utworzeniu przez luminofor kompleksu z wygaszaczem, który nie wykazuje luminescencji lub na natychmiastowym odebraniu wyemitowanej energii przez znajdującą się bardzo blisko cząsteczkę wygaszacza. Jest to proces bardzo szybki, zachodzący zwykle w czasie rzędu 10^{-15} s. Wraz ze wzrostem stężenia wygaszacza zwiększa się intensywność wygaszania, na skutek zwiększenia prawdopodobieństwa związania cząsteczki wygaszacza z cząsteczką luminoforu z utworzeniem kompleksu niewykazującego luminescencji [50].

Zależność intensywności luminescencji od stężenia wygaszacza opisuje równanie Sterna-Volmera (równanie 2). Jest to zależność liniowa w przypadku wygaszania dynamicznego, a zwykle także dla wygaszania statycznego. W przypadku roztworów luminoforów, ze wzrostem temperatury roztworu intensywność wygaszania dynamicznego rośnie, natomiast intensywność wygaszania statycznego maleje. Wynika to z faktu, iż w przypadku wygaszania dynamicznego ze wzrostem temperatury rośnie szybkość dyfuzji wygaszacza w roztworze. Natomiast w przypadku wygaszania statycznego wzrost temperatury zwykle powoduje spadek stałej równowagi tworzenia kompleksu wygaszacz-luminofor. Jeżeli jesteśmy wiec pewni, iż w danym układzie obserwujemy jedynie jeden z wyżej wymienionych rodzajów wygaszania luminescencji, w celu określenia czy jest to wygaszanie statyczne czy dynamiczne wystarczy zbadać wpływ temperatury na nachylenie prostej na wykresie obrazującym zależność Sterna-Volmera dla badanego luminoforu [48, 50, 54].

$$\frac{I_0}{I_w} = 1 + K_{SV} \cdot [W] \qquad (2)$$

gdzie:

- I_o – intensywność luminescencji bez wygaszacza,
- I_w – intensywność luminescencji w obecności wygaszacza,
- K_{SV} – stała wygaszania, nazywana też stałą Sterna-Volmera,
- $[W]$ – stężenie wygaszacza.

Mechanizm wygaszania luminescencji może też być związany z innymi reakcjami i oddziaływaniami stanów wzbudzonych cząsteczek luminoforów, z których wiele nie zostało jeszcze całkowicie wyjaśnionych. Przykład może stanowić rozpuszczalnikowe wygaszanie luminescencji (ang. solvent quenching) w polimerowych matrycach żelowych, zachodzące w wyniku ograniczenia

swobody ruchu cząsteczek luminoforu przez cząsteczki rozpuszczalnika w wyniku wzrostu ciśnienia w układzie, lub termiczne wygaszanie luminescencji wywołane zwiększeniem prawdopodobieństwa przejścia bezpromienistego ze wzrostem temperatury w układzie [8, 55, 56].

Inne procesy prowadzące do wygaszania luminescencji można zaobserwować m.in. dla akrylamidu, oraz innych amidów i amin, wygaszających luminescencję na zasadzie reakcji przeniesienia elektronu ze wzbudzonego luminoforu w roli donora do cząsteczki wygaszacza w roli akceptora elektronu. Natomiast wygaszanie fluorescencji przez halogenki (np. jon jodkowy) oraz atomy pierwiastków ciężkich jest często spowodowane oddziaływaniem typu spin-orbita pomiędzy cząsteczkami fluoroforu w stanie wzbudzonym a wygaszaczem, powodującym zmianę multipletowości stanu wzbudzonego ze stanu singletowego do trypletowego, który z kolei jest efektywnie wygaszany przez śladowe ilości tlenu zwykle obecne w roztworach. Inne wygaszacze mogą gasić fluorescencje poprzez rezonansowy transfer energii wzbudzenia, przeniesienie elektronu z wygaszaczem jako donorem elektronu, przeniesienie protonu oraz inne procesy [8].

3.3.2. Zjawisko tlenowego wygaszania luminescencji

Mechanizm wygaszania kolizyjnego obserwujemy dla wielu luminoforów (*L*) w przypadku obecności w układzie tlenu cząsteczkowego. Cząsteczki tlenu zderzają się z cząsteczkami luminoforu znajdującymi się w stanie wzbudzonym (L*), powodując wygaszenie jego luminescencji. Zjawisko to nosi nazwę tlenowego wygaszania luminescencji (ang. *oxygen quenching*).

W trakcie procesu wygaszania tlenowego luminescencja uprzednio wzbudzonej cząsteczki luminoforu (równanie 3) jest wygaszana przez tlen na drodze procesów podwójnej wymiany spinu elektronowego (równanie 4). Konkurencyjnymi procesami jest promieniste przejście cząsteczki luminoforu do stanu podstawowego na drodze emisji luminescencji (równanie 5) oraz bezpromieniste przejście cząsteczki do stanu podstawowego z wydzieleniem ciepła (równanie 6).

$$L \xrightarrow{h\nu_{exc}} L^* + \textbf{ciepło} \quad (3)$$

$$L^* + {}^3O_2 \rightarrow L + {}^1O_2 + \textbf{ciepło} \quad (4)$$

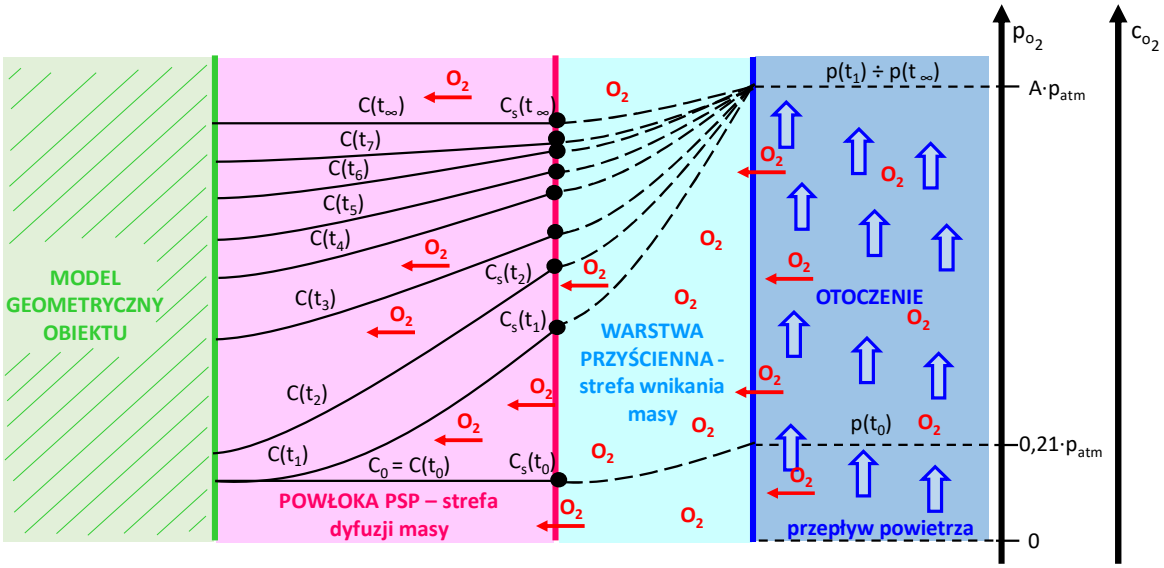
$$L^* \rightarrow L + h\nu_{em} \quad (5)$$

$$L^* \rightarrow L + \textbf{ciepło} \quad (6)$$

Ponieważ powstający w trakcie wygaszania tlenowego tlen singletowy silnie oddziałuje na niektóre cząsteczki luminoforów, w układzie takim możemy mieć również do czynienia z rozkładem luminoforu pod wpływem działania tlenu singletowego z utworzeniem innej cząsteczki związku chemicznego. Ponadto, z racji samego oddziaływania promieniowania ultrafioletowego oraz agresywnego środowiska jakie stwarza tlen singletowy, w niektórych przypadkach może również zachodzić fotochemiczne przejście cząsteczki wzbudzonego luminoforu w cząsteczkę innego związku chemicznego, niekoniecznie wykazującego zdolność do luminescencji. Zanim jednak dojdzie do

wygaszania tlenowego, tlen musi najpierw dostać się do bliskiego otoczenia cząsteczki luminoforu dyfundując przez ośrodek w którym znajduje się luminofor (np. rozpuszczalnik lub matrycę polimerową). Czas dyfuzji tlenu, poza opisanymi wcześniej parametrami wpływającymi na kinetykę wygaszania kolizyjnego, silnie zależy również od rodzaju środowiska (np. matrycy polimerowej) ze względu na różną przenikliwość tlenu przez różne ośrodki [8, 27, 48].

Aby dokładnie opisać transport tlenu do bliskiego otoczenia cząsteczek sensora luminescencyjnego w powłoce OQ-PSP, należy rozważyć proces wnikania masy (tlenu) od strumienia powietrza przepływającego w tunelu aerodynamicznym do powłoki PSP oraz proces dyfuzji masy (tlenu) w głąb tej powłoki. Graficznie zjawisko transportu tlenu do bliskiego otoczenia cząsteczek sensora luminescencyjnego w powłoce OQ-PSP zostało przedstawione na rysunku 11 [2, 57].



Rys. 11. Schemat transportu tlenu w głąb powłoki PSP w tunelu aerodynamicznym, gdzie:

- t – czas pomiaru ($t_0 = 0$ s oraz $t_1 < t_2 < t_3 < \ldots < t_7 < t_\infty$);
- C(t) – stężenie molowe tlenu w powłoce PSP w czasie t;
- $C_s(t)$ – stężenie molowe tlenu na powierzchni powłoki PSP w czasie t;
- p(t) – ciśnienie cząstkowe tlenu w otoczeniu w chwili t [57].

Aby uprościć rozważania nad zjawiskiem transportu tlenu można założyć, iż powłoka PSP jest przechowywana w warunkach standardowych przed rozpoczęciem pomiaru, czyli w chwili $t = 0$ s, stężenie tlenu w całej objętości powłoki (C_0) będzie jednakowe i będzie znajdować się w równowadze do ciśnienia cząstkowego tlenu w powietrzu równego $0{,}21 \cdot p_{atm}$, czyli ok. 210 hPa. Zgodnie z teorią warstewkową ruchu płynów, przy powierzchni powłoki PSP tworzy się cienka warstwa powietrza, w której zmiana ciśnienia nie ma charakteru skokowego, nawet jeżeli obserwujemy skokowe zmiany ciśnienia w rdzeniu strumienia powietrza w tunelu aerodynamicznym. Wynika to z występowania w tej warstewce oporów wnikania masy do powłoki. Ciśnienie cząstkowe tlenu w powłoce stopniowo rośnie w czasie, aż do ustalenia się stanu równowagi (profil równowagowy). Podobnie zmiana stężenia tlenu wewnątrz powłoki PSP również nie ma charakter skokowego, gdyż zachodzi na drodze

dyfuzji masy. Analogicznie jak ciśnienie tlenu w warstewce przyściennej, także stężenie tlenu wewnątrz powłoki PSP również rośnie w czasie, aż do osiągnięcia stężenia równowagowego względem ciśnienia cząstkowego tlenu w rdzeniu płynu. Od tego momentu, jeśli przepływ powietrza w tunelu pozostaje stały, stężenie tlenu w powłoce PSP również pozostaje na stałym poziomie. Czas potrzebny do ustalenia się stałego stężenia tlenu w powłoce po zmianie prędkości przepływu powietrza w tunelu aerodynamicznym jest kluczowym parametrem wpływającym na czas odpowiedzi powłoki PSP [2, 48, 57].

W warunkach pomiarowych panujących w tunelach aerodynamicznych, w których stosuje się powłoki PSP, można przyjąć iż szybkość wnikania masy do powłoki PSP jest znacząco większa od szybkości dyfuzji masy w powłoce PSP. Jest to powszechnie obowiązująca zależność w przypadku rozważania zjawiska transportu tlenu w systemach typu OQ-PSP. Dodatkowo, zależność tą można potwierdzić wyznaczając liczbę Biota (Bi_m) dla masy, dla przykładowych warunków panujących w trakcie pomiarów aerodynamicznych z zastosowaniem systemów OQ-PSP (prędkość przepływu powietrza w tunelu równa 0,7 Mach) oraz modelowych systemów OQ-PSP na bazie matryc akrylowych/metakrylowych o grubości (L) równej 10 µm. Dla takich warunków współczynnik wnikania masy (k_W) jest rzędu 0,03 m/s, natomiast efektywny współczynnik dyfuzji (D_{eff}) wynosi ok. $2 \cdot 10^{-10}$ m^2/s [2, 48, 58, 59]. W związku z powyższym, liczba Biota dla masy, dla takich warunków pomiarowych wynosi:

$$\boldsymbol{Bi_m = \frac{k_w \cdot L}{D_e} \approx \frac{0.03 \cdot 10^{-5}}{2 \cdot 10^{-10}} = 1500} \qquad \textbf{(7)}$$

gdzie:

- k_w – współczynnik wnikania masy $\left[\frac{m}{s}\right]$,
- D_e – efektywny współczynnik dyfuzji $\left[\frac{m^2}{s}\right]$,
- L – grubość powłoki [m].

Ponieważ wyznaczona liczba Biota dla masy z dużym zapasem spełnia warunek ($Bi_m > 100$), można założyć, iż w warunkach w których stosowane są systemy OQ-PSP, czas wnikania masy do powłoki PSP (t_{wnik}) jest znacząco krótszy niż czas potrzebny na przedyfundowanie tlenu przez cała powłokę (t_{dyf}). Podczas analizy czynników wpływających na szybkość odpowiedzi powłoki PSP można więc pominąć czas wnikania masy do powłoki PSP [2, 48, 58, 59].

Transport dyfuzyjny tlenu w powłoce PSP można opisać przy pomocy drugiego prawa Ficka, które przedstawia równanie 8.

$$\boldsymbol{\frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2} = \frac{1}{D_e} \cdot \frac{\partial C(x,t)}{\partial t}} \qquad \textbf{(8)}$$

gdzie:

- $C(x,t)$ – stężenie molowe czynnika wygaszającego luminescencję sensora, na przykład stężenie tlenu w przypadku tlenowego wygaszania luminescencji $\left[\frac{mol}{m^3}\right]$;
- x – współrzędna położenia w powłoce, zdefiniowana jako odległość od zewnętrznej powierzchni powłoki $[m]$;
- t – czas trwania procesu dyfuzji $[s]$;
- D_e – współczynnik dyfuzji tlenu w powłoce $\left[\frac{m^2}{s}\right]$.

Po rozwiązaniu tego równania względem czasu (t) oraz odległości od powierzchni powłoki (x) otrzymujemy wyrażenie na stężenie tlenu (C) w powłoce PSP w funkcji tych dwóch parametrów (równanie 9).

$$\boldsymbol{C(x,t) = C_S + \frac{4(C_0 - C_S)}{\pi} \cdot \sum_{j=1}^{\infty} \left[\frac{1}{2j+1} \cdot \exp\left(-\frac{(2j+1)^2 \pi^2}{h^2} D_e t\right) \cdot \sin\left(\frac{(2j+1)\pi x}{h}\right)\right]} \qquad \textbf{(9)}$$

gdzie: h – podwojona grubości powłoki ($h = 2 \cdot L$) [m].

Można więc stwierdzić, iż równanie 9 opisuje zachowanie się systemu OQ-PSP w trakcie dążenia układu do osiągnięcia stanu równowagi (wymiany masy między powłoką a opływającym ją powietrzem). Od momentu osiągniecia stanu równowagi stężenie tlenu w powłoce OQ-PSP jest bowiem stałe i równe $C(t_\infty)$, przy założeniu stałego przepływu powietrza wokół modelu, co jak wiemy z teorii badań aerodynamicznych stanowi dość duże uproszczenie (patrz rysunek 11).

W stanie równowagi, zależność stężenia tlenu w powłoce od stężenia tlenu w powietrzu przedstawia równanie 10.

$$\boldsymbol{C_Q = K_N \cdot C_{O_2}} \qquad \textbf{(10)}$$

gdzie:

- K_N - współczynnik podziału Nernsta dla tlenu w układzie polimer/powietrze,
- C_{O_2} - molowe stężenie tlenu w powietrzu, $\left[\frac{mol}{dm^3}\right]$,
- C_Q - molowe stężenie tlenu (wygaszacza) w powłoce, $\left[\frac{mol}{dm^3}\right]$.

Molowe stężenie tlenu w powietrzu zależy natomiast od ciśnienia cząstkowego tlenu, a w konsekwencji także od ciśnienia całkowitego, co przedstawia równanie 11.

$$\boldsymbol{C_{O_2} = \frac{n}{1000 \cdot V} = \frac{y_{O_2} \cdot p}{1000 \cdot R \cdot T}} \qquad \textbf{(11)}$$

gdzie:

- 1000 – przelicznik jednostek objętości z [m^3] na [dm^3];

- y_{O_2} – udział objętościowy tlenu w powietrzu ($y_{O_2} = 0.21$);
- p – ciśnienie całkowite [Pa];
- n – liczba moli [mol];
- V – objętość [m^3];
- R – uniwersalna stała gazowa (R = 8,314 J mol^{-1} K^{-1}) ;
- T – temperatura [K].

Wcześniej przedstawione równanie Sterna-Volmera (patrz rozdział 3.3.1, równanie 2) można też zapisać w postaci zaprezentowanej w równaniu 12. Zależność ta wiąże intensywność luminescencji (I) powłoki typu OQ-PSP ze stężeniem tlenu (C_Q) w powłoce:

$$\frac{I}{I_o} = \frac{\tau}{\tau_o} = \frac{1}{1+\tau_o k_Q C_Q} \quad \textbf{(12)}$$

gdzie:

- C_Q – stężenie czynnika wygaszającego luminescencję (tlenu) w powłoce $\left[\frac{mol}{dm^3}\right]$;
- k_Q – stała szybkości wygaszania luminescencji $\left[\frac{dm^3}{mol \cdot s}\right]$;
- I – intensywność luminescencji powłoki OQ-PSP w obecności tlenu o stężeniu C_Q [j.w.];
- I_o – intensywność luminescencji powłoki OQ-PSP w warunkach beztlenowych [j.w.];
- τ – czas życia stanu wzbudzonego sensora w powłoce OQ-PSP w obecności tlenu o stężeniu C_Q [s];
- τ_o – czas życia stanu wzbudzonego sensora w powłoce OQ-PSP w warunkach beztlenowych [s];

Wprowadzając równania 10 oraz 11 do równania Sterna-Volmera (równanie 12) otrzymujemy równanie 13, które przedstawia zależność intensywności emisji powłoki OQ-PSP od ciśnienia medium obiegowego w warunkach ustalonych (tj. w stanie równowagi wymiany masy (tlenu) między powłoką a powietrzem opływającym model geometryczny badanego obiektu pokrytego powłoką PSP).

$$\frac{I}{I_0} = \frac{\tau}{\tau_0} = \frac{1}{1+\tau_0 \cdot k_Q \cdot K_N \cdot \frac{y_{O_2} \cdot p}{1000 \cdot R \cdot T}} \quad \textbf{(13)}$$

gdzie wszystkie symbole mają znaczenie jak wcześniej.

Widać więc, iż wraz ze wzrostem ciśnienia w układzie intensywność luminescencji powłoki OQ-PSP spada. Można to zauważyć porównując luminescencję takiej powłoki umieszczonej we włączonym (pracującym) tunelu aerodynamicznym generującym przepływ powietrza oraz przy wyłączonym tunelu (bez przepływu powietrza), jako globalną zmianę intensywności luminescencji z całej powłoki. Natomiast analizując rozkład intensywności luminescencji z powierzchni takiej powłoki, umieszczonej w pracującym tunelu aerodynamicznym pod zadanym kątem do kierunku przepływu powietrza, można wyznaczyć rozkład ciśnienia na powierzchni, który wynika z występowania ciśnienia ssącego oraz parcia na różnych fragmentach powłoki [48, 50, 57, 59].

3.3.3. Zjawisko temperaturowego wygaszania luminescencji

Dla wielu luminoforów wzrost temperatury powoduje spadek intensywności luminescencji i czasu życia stanów wzbudzonych, co wynika ze zwiększonego prawdopodobieństwa przejścia bezpromienistego w wyższych temperaturach. Silną zależność intensywności luminescencji od temperatury można zauważyć szczególnie w przypadku organiczno-nieorganicznych kompleksów typu metal-ligand. Procesy związane z termicznym wygaszaniem luminescencji w tego typu związkach zachodzą w obrębie orbitali d-d wzbudzonego metalu oraz dotyczą stanu z przeniesieniem ładunku typu metal-ligand (ang. *metal-ligand charge transfer state* – MLCT). W tego typu związkach luminescencję wywołuje przejście MLCT → S_0, które konkuruje z bezpromienistym przejściem MLCT → d-d. Można więc powiedzieć, że termiczne wygaszanie luminescencji w kompleksach metal-ligand polega na bezpromienistym przejściu MLCT → d-d, którego prawdopodobieństwo wystąpienia zwiększa się ze wzrostem temperatury. Energia aktywacji tego procesu w kompleksach typu metal-ligand mieści się w zakresie 2500-4500 cm^{-1}, co w układzie SI odpowiada wartości 30-54 kJ/mol [8, 48].

3.3.4. Zjawisko rozpuszczalnikowego wygaszania luminescencji

Zjawisko rozpuszczalnikowego wygaszania luminescencji może przyjmować różną postać w zależności od zastosowanego środowiska luminoforu. Dla wielu luminoforów można zauważyć, iż ich luminescencja jest silna wyłącznie w rozpuszczalnikach niepolarnych i często ulega wygaszeniu w roztworach wodnych. Zachowanie takie wykazuje m.in. wiele związków aromatycznych zawierających grupę nitrową, w których rdzeń jest bogaty w elektrony, a grupa nitrowa jest silnym elektronoakceptorem. Wówczas powstają spolaryzowane stany wzbudzone, które silnie oddziaływują z cząsteczkami polarnych rozpuszczalników, takich jak woda, co prowadzi do rozpraszania energii wzbudzenia na cząsteczki rozpuszczalnika i wygaszania luminescencji [60].

Dla związków z rodziny flawin możemy zaobserwować nieco inny mechanizm związany z wygaszaniem ich luminescencji przez rozpuszczalniki. Związki te w stanie podstawowym mogą tworzyć kompleksy oparte na wiązaniach wodorowych pomiędzy lumichromem (7,8-dimetyloalloksazyną) a rozpuszczalnikami protycznymi, w których są zaangażowane zarówno strony donorowe jak i akceptorowe cząsteczki lumichromu. Cząsteczki skompleksowane z protycznym rozpuszczalnikiem, prawdopodobnie wykazują większą wydajność kwantową fluorescencji niż cząsteczki nieskompleksowane. Dlatego fluorescencja lumichromu w rozpuszczalniku protycznym jest bardziej faworyzowana w stosunku do środowiska aprotycznego. Można więc stwierdzić, iż po przeniesieniu flawin z ośrodka protycznego do aprotycznego obserwujemy pewien rodzaj wygaszania luminescencji związany ze zmianą stopnia skompleksowania luminoforu [48, 61].

Jeszcze inny mechanizm rozpuszczalnikowego wygaszania luminescencji występuje dla znakowanych luminescencyjnie układów na bazie żeli polimerowych, zawierających różne rozpuszczalniki organiczne, poddanych działaniu podwyższonego ciśnienia. Systemy takie można określić jako Solvent Quenched Pressure Sensitive Paints (SQ-PSPs). Zostały one szczegółowo omówione w kolejnych rozdziałach [55, 56].

3.4. Znakowane luminescencyjnie systemy sensoryczne typu Pressure Sensitive Paints

3.4.1. Systemy OQ-PSP

Systemy typu Oxygen Quenched Pressure Sensitive Paints (OQ-PSPs), których zasada działania oparta jest o zjawisko tlenowego wygaszania luminescencji, często nazywane są po prostu farbami czułymi na ciśnienie (ang. Pressure Sensitive Paints). Mechanizm tlenowego wygaszania luminescencji został omówiony szczegółowo w rozdziale 3.3.2. Systemy tego typu są powszechnie stosowane do testowania maszyn transportowych, takich jak samochody czy samoloty, w tunelach aerodynamicznych. Metodologia stosowania systemów PSP w tunelach aerodynamicznych została szczegółowo omówiona w rozdziale 3.1.3.

Sensory luminescencyjne do zastosowań komercyjnych w systemach OQ-PSP powinny:

- posiadać duże wartości wydajności kwantowej luminescencji,
- wykazywać duży molowy współczynnik absorpcji,
- cechować się wysoką fotostabilnością podczas naświetlania światłem wzbudzenia,
- być możliwe do wzbudzenia przy użyciu tanich źródeł światła emitujących względnie bezpieczne promieniowanie, nieszkodliwe dla otoczenia i niedestrukcyjne dla cząsteczek sensora.

Polimery stosowane jako matryce w tego typu układach PSP powinny natomiast:

- stanowić dobre rozpuszczalniki dla sensorów luminescencyjnych,
- wykazywać dużą odporność na działanie tlenu,
- stanowić dobry ośrodek dla transportu tlenu (tj. zapewniać szybkie wnikanie i dyfuzję tlenu w głąb powłoki),
- umożliwiać łatwą aplikację farby PSP na powierzchnie modeli aerodynamicznych, zwykle wykonanych z drewna, tworzywa sztucznego lub metalu,
- dobrze przylegać do podłoża.

Dawniej powszechnie stosowanymi związkami do roli luminescencyjnych sensorów ciśnieniowych w farbach PSP były policykliczne węglowodory aromatyczne, takie jak piren i jego pochodne. Czas życia luminescencji sensorów należących do tej grupy zwykle mieści się w granicach od kilku do kilkudziesięciu nanosekund. Jest więc stosunkowo krótki w porównaniu z czasem życia

luminescencji niektórych organiczno-nieorganicznych kompleksów metali, wynoszącym nawet kilka milisekund. Zaletą tych systemów jest stosunkowo duża wydajność kwantowa luminescencji, w porównaniu z niektórymi kompleksami metali, a także wysoka wydajność wygaszania ich luminescencji przez tlen cząsteczkowy. Wadą tych sensorów jest fakt, iż wiele z nich wykazuje niską fotostabilność, co w praktyce wymusza zastosowanie specjalistycznych kosztownych źródeł światła. Dlatego też w pewnym momencie ta grupa sensorów została wyparta poprzez kompleksy pirydynowe rutenu(II), które charakteryzują się dłuższym czasem życia luminescencji oraz większą fotostabilnością. Kolejną grupę związków wprowadzonych jako wysokowydajne sensory luminescencyjne w systemach PSP stanowią porfirynowe kompleksy platynowców. Kompleksy platyny(II) charakteryzują się wysoką intensywnością i wydajnością kwantową luminescencji (dochodzącą prawie do 50 %). Ponadto, kompleksy te wykazują duże wartości przesunięcia Stokesa, co ułatwia odcięcie promieniowania wzbudzającego podczas analizy odpowiedzi sensorów na zmiany ciśnienia [8, 9, 27, 62] .

Do systemów PSP stosuje się różnego typu matryce polimerowe, których zadaniem jest przytwierdzić cząsteczki sensora luminescencyjnego do powierzchni badanego modelu. Polimery takie powinny więc przede wszystkim dobrze rozpuszczać stosowany sensor luminescencyjny, a same powinny być dobrze rozpuszczalne w lotnych rozpuszczalnikach organicznych, co znacząco ułatwia aplikację farby PSP na powierzchnię modelu np. poprzez zastosowanie techniki natryskowej. Polimery do systemów PSP powinna też cechować względna inertność w stosunku do sensorów luminescencyjnych, tak aby matryca nie wpływała na czułość systemu PSP ani na stabilność sensora. Stosowane polimery muszą być też oczywiście odpowiednio stabilne mechanicznie w zależności od zakresu ciśnień występujących w trakcie testów aerodynamicznych, do których są dedykowane. Najważniejszą cechą polimerów dedykowanych do systemów OQ-PSP jest natomiast dobra przenikalność tlenu, która zależy głównie od ułożenia i wielkości makrocząsteczek oraz grubości pokrycia. Przenikalność tlenu ilościowo określana jest przez współczynnik przenikalności tlenu (P_{O_2}) wyrażany najczęściej w ($cm^3 \cdot cm$)/($cm^2 \cdot s \cdot Pa$), który można definiować równaniem 14 [8, 10].

$$\boldsymbol{P_{O_2} = \frac{g \cdot V}{S \cdot t \cdot \Delta p}} \qquad \textbf{(14)}$$

gdzie:

- g – grubość filmu (powłoki polimerowej) [cm],
- V – objętość tlenu (w warunkach 273,15 K; $1{,}013 \cdot 10^5$ Pa) [cm^3],
- S – powierzchnia [cm^2],
- t – czas [s],
- Δp – spadek ciśnienia na filmie (ciśnienie różnicowe po dwóch stronach filmu) [Pa].

Wartość współczynnika przenikalności tlenu w mniejszym lub większym stopniu zależy od temperatury układu w pewnym zakresie temperatur. Polimery dedykowane do systemów OQ-PSP powinny charakteryzować się wysoką wartością współczynnika przenikalności tlenu w możliwie szerokim zakresie temperatur, przy czym w okolicach temperatury pokojowej wartość współczynnika przenikalności tlenu powinna być niezależna od temperatury lub zależność ta powinna być bardzo słaba. Dlatego w systemach OQ-PSP najczęściej stosuje się następujące rodzaje polimerów:

- silikony,
- „szkliste" polimery organiczne,
- polimery fluorowane,
- poliwinylopirolidon i jego pochodne.

Polimery z grupy silikonów, takie jak poli(dimetylosiloksan) (PDMS) oraz poli(1-trimetylosililo-1-propyn) (PTMSP) cechują się wysoką wartością współczynnika przenikalności tlenu, ale w dłuższym okresie czasu mogą być niestabilne. Rozwiązaniem tego problemu może być zastosowanie gotowych, dwuskładnikowych żywic poli-siloksanowych, takich jak żywica ELPECAST® Wepesil (VT 3602 KK, firmy Lackwerke Peters GmbH, Niemcy) dla których producent deklaruje wysoką stabilność w długim okresie czasu bez zmiany ich właściwości spektroskopowych.

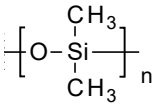
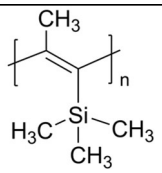
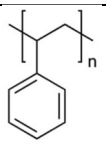
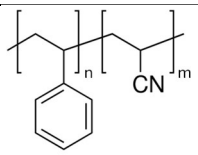
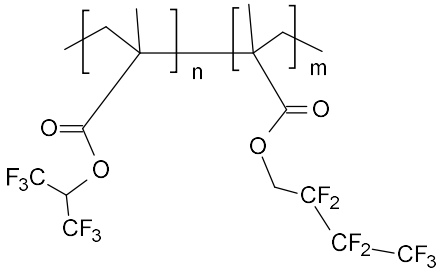
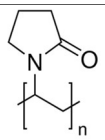
Polimery należące do grupy „szklistych" polimerów organicznych, takie jak polistyren (PS) oraz poli(styren-co-akrylonitryl) (PSAN), charakteryzują się mniejszym współczynnikiem przenikalności tlenu w stosunku do silikonów. Są natomiast od nich znacznie bardziej stabilne mechanicznie i nie zmieniają zasadniczo swoich właściwości w dłuższym okresie czasu po ich aplikacji na badany model. Pewnym ograniczeniem tej grupy polimerów jest stosunkowo niska temperatura zeszklenia (90 °C dla PS) oraz temperatury topnienia (140°C dla PS), co wyklucza ich zastosowanie w systemach dedykowanych do badań w wysokich temperaturach.

Następną grupę polimerów dedykowanych do systemów OQ-PSP stanowią polimery fluorowane, cechujące się dużymi wartościami współczynnika przenikalności tlenu oraz stosunkowo wysoką stabilnością w porównaniu do silikonów. Podobnie jak w przypadku sensorów luminescencyjnych, tak też w przypadku polimerów zastąpienie atomów wodoru w ich strukturze poprzez atomy fluoru zwiększa ich stabilność oraz odporność na fotoutlenianie pod wpływem tlenu singletowego. Najczęściej stosowanym w systemach OQ-PSP polimerem z tej grupy jest poli(metakrylan 1,1,1,3,3,3-heksafluoroizopropylu-co-metakrylan 2,2,3,3,4,4,4-heptafluoro-n-butylu), nazywany niekiedy fluoro-izopropylobutylem (FIB).

Ostatnią z przedstawionych grup polimerów stosowanych w systemach OQ-PSP stanowią poli(N-winylopirolidon) (PVP) i jego pochodne. Powłoki z tych polimerów można nanosić na powierzchnie przy użyciu nietoksycznych rozpuszczalników, a nawet roztworów wodnych, w przeciwieństwie do polimerów fluorowanych, których aplikacja na powierzchnie wymaga zastosowania bardzo szkodliwych dla środowiska rozpuszczalników, takich jak 4-chloro-α,α,α-

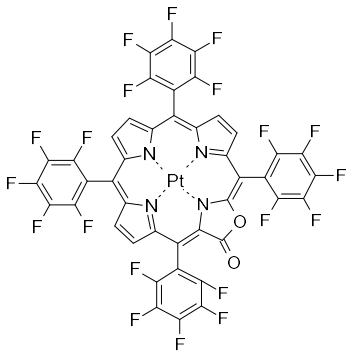
trifluorotoluen. Jest to największa zaleta polimerów na bazie N-vinylopirolidonu. Ich poważną wadą jest natomiast silna zależność przepuszczalności tlenu od obecności wody w układzie, co wyklucza ich zastosowanie w przypadku testów, w trakcie których występują duże gradienty temperatury [8]. Struktury wybranych polimerów stosowanych jako matryce systemów OQ-PSP zestawiono w tabeli 1.

Tab. 1. Zestawienie wybranych polimerów stosowanych w systemach OQ-PSP.

Nazwa	Struktura	Grupa
poli(dimetylosiloksan) **(PDMS)**		silikony
poli(1-trimetylosililo-1-propyn) **(PTMSP)**		silikony
polistyren **(PS)**		„szkliste" polimery organiczne
poli(styren-co-akrylonitryl) **(PSAN)**		„szkliste" polimery organiczne
poli(metakrylan 1,1,1,3,3,3-heksafluoroizopropylu-co-metakrylan 2,2,3,3,4,4,4-heptafluoro-n-butylu) **(fluoroizopropylobutyl – FIB)**		polimery fluorowane
poli(winylopirolidon) **(PVP)**		poliwinylopirolidon i jego pochodne

Obecnie do testów aerodynamicznych najczęściej stosuje się farby czułe na ciśnienie, wykorzystujące jako sensory luminescencyjne kompleksy rutenu, platyny i palladu, skoordynowane z odpowiednimi ligandami aromatycznymi, oraz fulereny, na przykład fuleren C-70, rozproszone w poli(akrylamidzie). Najczęściej stosowanymi luminoforami czułymi na ciśnienie są 5,10,15,20-tetra-(2,3,4,5,6-pentafluorofenylo)porfiryna platyny(II) (PtTFPP) (rys. 1) oraz tetra(pentafluorofenylo)porfolakton platyny(II) (PtTFPL) (rys. 12). Zastąpienie atomów wodoru w pierścieniach fenylowych atomami fluoru ma na celu zwiększenie fotostabilności cząsteczki, co

stanowi ważne zagadnienie przy projektowaniu luminoforów czułych na ciśnienie. Kolejną zaletą sensora PtTFPP jest występowanie bardzo niewielkiego tzw. stężeniowego wygaszania fluorescencji, co stanowiło dość duży problem w dawniej stosowanych sensorach luminescencyjnych wrażliwych na ciśnienie. Jako farby czułe na ciśnienie często wykorzystuje się też PtTFPP w polimerze FIB (polimer fluoroakrylowy). Dużą zaletą tego typu układów jest niewielki wpływ temperatury na intensywność luminescencji. Czas odpowiedzi sensora w takich kompozycjach wynosi około 0,6 s, co pozwala z powodzeniem stosować je w pomiarach aerodynamicznych. Podczas standardowego procesu mapowania ciśnienia w tunelach aerodynamicznych stosuje się powłoki o grubości rzędu 10-12 μm, co pozwala na pokrycie powierzchni 2,6 m^2 1 litrem farby PSP. Intensywność emisji sensora zwiększa się nakładając pod właściwą powłokę warstwę silikonową z dodatkiem TiO_2, wykazującą dużą zdolność odbijania światła. Innym często wykorzystywanym sensorem jest dichlorek tris(4,7-difenylo-1,10-fenantrolino)rutenu(II) (RuDPP, rys. 1). Kompleksy palladu są natomiast częściej stosowane w dwuskładnikowych systemach sensorycznych omówionych w kolejnym rozdziale [8, 63, 64, 65].



Tetra(pentafluorofenylo)porfolakton platyny(II)

(PtTFPL)

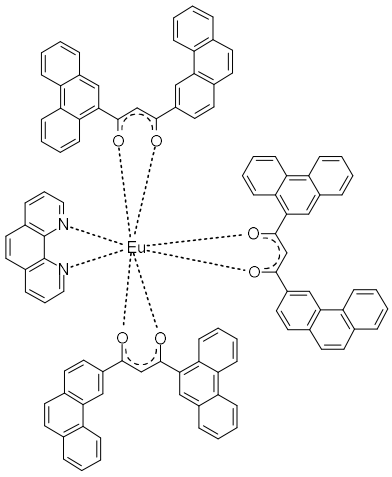
Rys. 12. Struktura sensora PtTFPL, czułego na zjawisko tlenowego wygaszania luminescencji, stosowanego w systemach OQ-PSP.

3.4.2. Systemy Dual Luminophore Pressure Sensitive Paints

Sporym kłopotem w przypadku klasycznych systemów sensorycznych typu OQ-PSP od dawna była ich niska odporność na wahania temperatury układu. W celu rozwiązania tego problemu, luminofory czułe na zjawisko tlenowego wygaszania luminescencji, takie jak RuDPP (rys. 1), stosuje się często wraz z luminoforami czułymi na temperaturę typu kompleksów europu, takimi jak np. tris(dibenzoilometano)mono(5-amino-1,10-fenantrolino)europ(III) (EuDATP) [30]. Zastosowanie tego typu bifunkcyjnych układów czułych na ciśnienie oraz temperaturę pozwala na wyeliminowanie wpływu zmian jednego z tych czynników na wynik pomiarów drugiego, co jest często wykorzystywane szczególnie wtedy, gdy zarówno ciśnienie jak i temperatura ulegają zmianom w trakcie pomiaru. Niektóre kompleksy europu są także w pewnym stopniu czułe na tlen, dlatego w tego

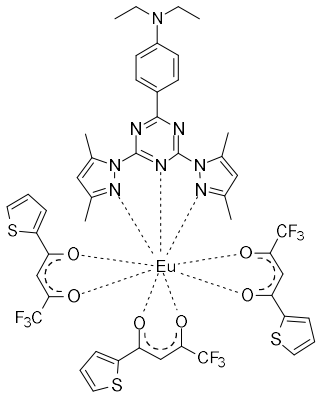
typu układach umieszcza się je w powłokach polimerowych nie przepuszczających tlenu. Wadą tych układów jest nakładanie się widm emisji luminoforów czułych na ciśnienie oraz temperaturę, co sprawia, że do właściwego zastosowania tych sensorów konieczne jest wykorzystanie bardziej skomplikowanych technik rozdziału widm takich jak częstotliwościowa (ang. *frequency domain technique*) oraz czasowa (ang. *time domain technique*) metoda rozdziału, wykorzystujące pomiar długości czasu zaniku fluorescencji, który w powyższym przypadku wynosi odpowiednio 1μs dla RuDPP oraz 280 μs dla EuDATP [8, 11, 29, 30].

Warto wspomnieć, iż także w bifunkcyjnych systemach monitorujących ciśnienie typu DL-PSP znajdują zastosowanie kompleksy platyny. Jako przykład można podać układ złożony z tetra(pentafluorofenylo)porfolaktonu platyny(II) (PtTFPL), będącego luminoforem czułym na ciśnienie oraz 1,10-fenantrolino-tris[3-(3-fenantrenylo)-1-(9-fenantrenylo)propan-1,3-diono]-europu(III) (EuD_2), będącego luminoforem czułym na temperaturę. Podstawową zaletą tego układu w stosunku do systemów bifunkcyjnych, w których luminofory czułe na ciśnienie stanowią kompleksy rutenu, jest występowanie dobrze rozdzielonych widm emisyjnych poszczególnych luminoforów. W powyższym przypadku, maksima emisji są zlokalizowane odpowiednio przy 740 nm dla PtTFPL oraz 615 nm dla EuD_2. Innym przykładem systemów typu DL-PSP jest układ złożony z 5,10,15,20-tetra(2,3,4,5,6-pentafluorofenylo)porfiryny platyny(II) (PtTFPP), będącej luminoforem czułym na ciśnienie oraz tris(1-(2-tienylo)-3-(trifluorometylo)propan-1,3-diono)-(2-(4-dietyloaminofenylo)-4,6-bis(3,5-dimetylopiraz-1-ylo)-1,3,5-triazyno)europu(III) ($Eu(TTA)_3(DPBT)$), będącego luminoforem czułym na temperaturę. Podstawową zaletą tego układu jest bardzo duża stabilność, co sprawia, że może być on z powodzeniem stosowany do bardzo dokładnych pomiarów nawet po wielomiesięcznym składowaniu [8, 66, 67].



1,10-Fenantrolino-tris[3-(3-fenantrenylo)-1-(9-fenantrenylo)propan-1,3-diono]europ(III)

EuD_2

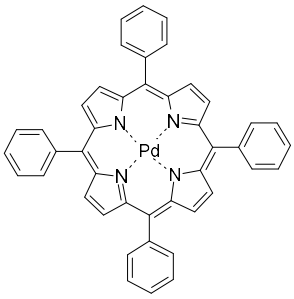


Tris(1-(2-tienylo)-3-(trifluorometylo)propan-1,3-diono)-(2-(4-dietyloaminofenylo)-4,6-bis(3,5-dimetylopiraz-1-ylo)-1,3,5-triazyno)europ(III)

($Eu(TTA)_3(DPBT)$)

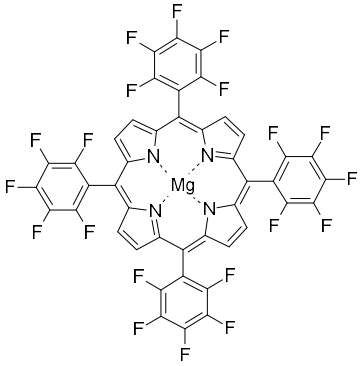
Rys. 13. Struktury sensorów czułych na temperaturę stosowanych w systemach DL-PSP.

Ze względu na znaczącą poprawę dokładności otrzymywanych wyników dzięki zastosowaniu kompensacji wpływu temperatury na wyniki pomiarów, farby typu DL-PSP cieszą się w ostatnich latach szczególnie dużym zainteresowaniem. Wciąż poszukuje się jednak nowych systemów bifunkcyjnych o polepszonych właściwościach użytkowych, pozwalających monitorować rozkład ciśnienia na powierzchniach. Za przykład można podać opracowany w roku 2017 przez naukowców z Japonii, USA oraz Singapuru bifunkcyjny układ typu DL-PSP, zawierający tetrafenyloporfirynę palladu(II) (PdTPP) jako sensor wrażliwy na ciśnienie, oraz tris(dinaftoilometanu)-bis(trioktylofosfinoksy)europ(III) (EuDT) jako sensor czuły na temperaturę. Układ ten posiada polepszone właściwości użytkowe w stosunku do typowych układów typu DL-PSP. Przede wszystkim cechuje go zwiększona czułość na niewielkie zmiany ciśnienia, w porównaniu, na przykład, do systemów zawierających PtTPP jako sensor czuły na ciśnienie, w typowych matrycach polimerowych takich jak polistyren. Co więcej pasma widmowe PdTPP oraz EuDT są od siebie znacząco oddalone i występują odpowiednio przy 694 nm oraz 616 nm, co zapobiega ich wzajemnemu nakładaniu się [8, 19].



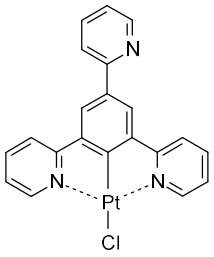
Rys. 14. Struktura sensora PdTPP.

Odmienny typ systemów DL-PSP stanowią układy znakowane sensorem czułym na ciśnienie (bazującym na zjawisku tlenowego wygaszania luminescencji) oraz drugim luminoforem, którego widmo luminescencji pozostaje niezmienne podczas zmian parametrów otoczenia, takich jak temperatura czy ciśnienie, zwanym luminoforem odniesienia. Luminofor taki w systemach DL-PSP pełni rolę wzorca o stałym widmie luminescencji, stanowiącym odniesienie podczas analizy widma luminescencyjnego sensora ciśnienia. Zastosowanie luminoforu odniesienia umożliwia łatwą eliminację wpływu pozostałych czynników zaburzających odpowiedź układu sensorycznego, takich jak wahania intensywności oświetlenia badanej powierzchni oraz drgania badanego modelu. Przykładowym luminoforem odniesienia, często stosowanym w matrycach DL-PSP wraz z PtTFPL, jest 5,10,15,20-tetrakis(2,3,4,5,6-pentafluorofenylo)porfiryna magnezu (MgTFPP), której widmo luminescencji praktycznie nie zmienia się ze zmianą zawartości tlenu w układzie [8, 66, 67].



Rys. 15. Struktura 5,10,15,20-tetrakis(2,3,4,5,6-pentafluorofenylo)porfiryny magnezu (MgTFPP).

Ciekawy przykład systemów DL-PSP stanowią również układy zawierające dwa różne luminofory czułe na ciśnienie, działające na zasadzie tlenowego wygaszania luminescencji. Drugi z tych luminoforów zwany jest zwykle luminoforem uzupełniającym, a jego zadaniem jest zwiększenie czułości i/lub poszerzenie zakresu stosowalności systemu DL-PSP względem zakresu ciśnień. Przykładem takiego układu jest system DL-PSP zwany sensorem „światła drogowego" (*ang. traffic light sensor*), który zawiera chlorek 1,3,5-tri(2-pirydylo)fenyloplatyny(II) (PtLCl), wykazujący zieloną luminescencję, oraz kompleks PtOEP wykazujący czerwoną luminescencję. W warunkach beztlenowych obydwa luminofory wykazują luminescencję, jednak emisja PtOEP jest znacząco silniejsza, dlatego na widmie emisyjnym dominuje kolor czerwony. W miarę wzrostu zawartości stężenia tlenu luminescencja PtOEP jest silniej wygaszana niż luminescencja PtLCl, w związku z czym na widmie zaczyna dominować kolor zielony (sumaryczne widmo emisyjne przesuwa się w kierunku fal krótszych). Przy zmianie stężenia tlenu w szerokim zakresie możemy zaobserwować zmianę koloru luminescencji takiego układu w zakresie barw czerwono-pomarańczowo-zielonej [8, 68].



Rys. 16. Struktura chlorku 1,3,5-tri(2-pirydylo)-fenyloplatyny(II) (PtLCl).

Systemy DL-PSP można też podzielić ze względu na sposób aplikacji poszczególnych sensorów luminescencyjnych na:

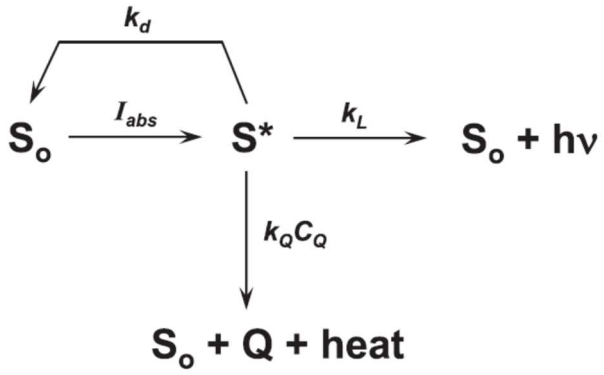
- Systemy, w których obydwa sensory luminescencyjne są bezpośrednio dodawane do wspólnej kompozycji (użytej następnie do przygotowania powłoki DL-PSP),

- Systemy, w których każdy z sensorów luminescencyjnych jest zawarty w osobnej kompozycji, które następnie są nakładane na siebie (jedna na drugą) w formie powłok np. PSP (*ang. Pressure Sensitive Paints*) i TSP (*ang. Temperature Sensitive Paints*),
- Systemy, w których obydwa luminofory są najpierw wprowadzone w polimerowe sferyczne mikrokapsuły w procesie enkapsulacji, a następnie dodawane do wspólnej kompozycji (użytej następnie do przygotowania powłoki DL-PSP).

Proces enkapsulacji stosuje się często w przypadku, gdy wybrane luminofory są słabo rozpuszczalne w dobranej matrycy polimerowej. Zastosowanie enkapsulacji pozwala otrzymać wysoce jednorodne systemy DL-PSP. Dodatkowo, zastosowanie polimerowych mikrokapsuł sferycznych pozwala zminimalizować interferencję widm emisyjnych poszczególnych luminoforów oraz przenoszenie energii wzbudzenia pomiędzy luminoforami we wspólnej matrycy polimerowej. Zazwyczaj stosuje się mikrokapsuły wykonane z innych polimerów niż matryca polimerowa. Można na przykład tak dobrać materiał polimerowy mikrokapsuł, aby luminofor mający służyć jako sensor ciśnienia był zamknięty w kapsułach z polimeru o dobrej przepuszczalności tlenu, a luminofor pełniący rolę termometru molekularnego był zamknięty w mikrokapsułach z polimeru o słabej przepuszczalności tlenu. Dzięki temu możliwa jest dokładniejsza kompensacja wpływu temperatury na odpowiedź systemu DL-PSP [8, 62, 69, 70].

3.4.3. Systemy SQ-PSP

Jak już wspomniano, systemy Solvent Quenched Pressure Sensitive Paints (SQ-PSP) składają się z matrycy polimerowej, rozpuszczalnika oraz sensora luminescencyjnego. Zasada działania takich układów oparta jest o specyficzny rodzaj rozpuszczalnikowego wygaszania luminescencji. W przypadku systemów SQ-PSP luminescencja sensora jest wygaszana przy wzroście ciśnienia wywieranego na system, na skutek zmiany entalpii swobodnej stanu wzbudzonego luminoforu pod wpływem zmiany ciśnienia. Najpierw cząsteczki sensora, obecne w SQ-PSP w stanie podstawowym (S_0), absorbują światło o odpowiedniej długości fali i przechodzą do stanu wzbudzonego (S*). Niektóre wzbudzone cząsteczki emitują luminescencję, którą można zmierzyć, podczas gdy inne ulegają bezpromienistemu rozpraszaniu energii wzbudzenia do otaczających cząsteczek rozpuszczalnika (co nazywamy w tym przypadku wygaszaniem rozpuszczalnikowym) lub rozpraszaniu energii na drodze innych mechanizmów takich jak konwersja wewnętrzna. W przypadku SQ-PSP, skuteczność wygaszania rozpuszczalnikowego zależy od ciśnienia. Im większy nacisk wywierany jest na powłokę SQ-PSP, tym większa jest skuteczność wygaszania. Ponieważ zjawisko wygaszania rozpuszczalnikowego konkuruje ze zjawiskiem luminescencji, intensywność luminescencji maleje wraz ze wzrostem skuteczności wygaszania. Dlatego wraz ze wzrostem ciśnienia maleje również intensywność luminescencji sensora. Schemat ilustrujący zasadę działania systemów SQ-PSP przedstawiono na rysunku 17 [56].



Rys. 17. Schemat procesów molekularnych zachodzących w powłokach SQ-PSP, gdzie: S_o, S* - odpowiednio stan podstawowy i wzbudzony czujnika luminescencyjnego; Q - cząsteczka wygaszacza (tj. w tym przypadku cząsteczka rozpuszczalnika); I_{abs} – ilość światła pochłonięta przez powłokę PSP w jednostce objętości i jednostce czasu, w [$mol_{fotonów} \cdot dm^{-3} \cdot s^{-1}$]; k_L, k_Q, k_d – odpowiednio stałe szybkości luminescencji, wygaszania i bezpromienistego zaniku stanów wzbudzonych innymi sposobami; C_Q – stężenie wygaszacza [56].

Dokładną jakościową oraz ilościową interpretację zjawisk zachodzących w tego typu układach można odnaleźć w literaturze [56]. Zgodnie z tą interpretacją zależność względnej intensywności luminescencji (I_{ref}/I) od względnego ciśnienia (p-p_{ref}) przedstawia równanie 15.

$$\frac{I_{ref}}{I} = \phi_{ng} + C_Q \cdot \tau_{ref} \cdot A \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G^{\neq}_{ref} - (V_{S*} + V_Q) \cdot (p - p_{ref})}{R \cdot T}\right) \quad \textbf{(15)}$$

gdzie:

- p_{ref} – ciśnienie referencyjne,
- I_{ref} – intensywność luminescencji mierzona przy ciśnieniu referencyjnym,
- p – zadane ciśnienie,
- I – intensywność luminescencji mierzona przy zadanym ciśnieniu p,
- ϕ_{ng} – wydajność kwantowa procesów zaniku stanów wzbudzonych w wyniku działania innych mechanizmów niż wygaszanie rozpuszczalnikowe, pod ciśnieniem referencyjnym,
- τ_{ref} – czas życia stanu wzbudzonego sensora pod ciśnieniem referencyjnym,
- C_Q – stężenie rozpuszczalnika (wygaszacza),
- A – czynnik przedwykładniczy w równaniu Eyringa, zdefiniowany jako:

$$A = \kappa \cdot \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot \frac{1}{C^0} \quad \textbf{(16)}$$

- h – stała Plancka, (h = 6,62610·10^{-34} J·s),
- k_B – stała Boltzmanna, (k_B = 1,381·10^{-23} J/K),
- C^0- standardowe stężenie, w stosunku do którego wyrażane są stężenia odczynników. Zwykle przyjmuje się, że wynosi ono $1\frac{mol}{dm^3}$,
- T – temperatura,

- κ - współczynnik przejścia, zwykle przyjmuje się, że wynosi 1.
- $\Delta G_{ref}^{\neq}$ – entalpia swobodna aktywacji przy ciśnieniu referencyjnym,
- V_{S*}- objętość molowa wzbudzonego sensora,
- V_Q – objętość molowa wygaszacza,
- R – uniwersalna stała gazowa.

Zależność przedstawiona równaniem 15 dotyczy idealnego systemu SQ-PSP, gdzie intensywność wszystkich innych procesów wygaszania luminescencji poza wygaszaniem rozpuszczalnikowym jest niezależna od ciśnienia. Również przedstawione równanie określające wartość czynnika przedwykładniczego w równaniu Eyringa (równanie 16) ma postać czysto teoretyczną. W praktyce, współczynnik proporcjonalności między czynnikiem przedwykładniczym a temperaturą w tym równaniu wyznacza się eksperymentalnie. W rzeczywistych systemach SQ-PSP zawsze mamy bowiem do czynienia co najmniej z dwoma procesami wygaszania luminescencji zależnymi od ciśnienia, gdyż jak opisano w literaturze, dla układów nie zawierających rozpuszczalnika, także matryca polimerowa w niewielkim stopniu powoduje wygaszenie luminescencji sensora pod działaniem ciśnienia [56]. Dlatego w systemach SQ-PSP zawierających rozpuszczalnik zawsze występuje wygaszanie luminescencji przez rozpuszczalnik oraz przez matrycę polimerową. Można jednak założyć iż zależność względnej intensywności luminescencji (I_{ref}/I) od względnego ciśnienia ($p\text{-}p_{ref}$) dla rzeczywistych systemów SQ-PSP, pracujących w warunkach beztlenowych, zachowa charakter eksponencjalny. Natomiast, ze względu na fakt iż wiele sensorów luminescencyjnych podlega także zjawisku tlenowego wygaszania luminescencji, stosując systemy SQ-PSP w warunkach tlenowych (np. w tunelu aerodynamicznym) należy mieć na uwadze fakt iż na całkowitą odpowiedź sensora duży wpływ może mieć także zjawisko tlenowego wygaszania luminescencji, opisane w rozdziale 3.3.2 [56].

Pierwsze systemy typu SQ-PSP, otrzymane na bazie matrycy stanowiącej kopolimer akrylanu butylu oraz diakrylanu glikolu dietylenowego, zawierającej zaabsorbowany toluen w roli wygarzacza rozpuszczalnikowego oraz kompleksy europu(III) w roli sensorów ciśnienia, zostały opisane w literaturze. W niniejszej pracy przedstawiono dalsze badania nad układami sensorycznymi tego typu [55].

3.5. Podsumowanie

W ostatnich latach obserwujemy duże zapotrzebowanie na innowacyjne rozwiązania w obrębie systemów pomiarowych termodynamicznych parametrów stanu układu, takich jak ciśnienie i temperatura. Szczególnie duże wyzwanie stanowi mapowanie rozkładu tych parametrów na powierzchniach badanych obiektów, często cechujących się skomplikowaną budową przestrzenną, co utrudnia wykonanie pomiarów.

W zakresie mapowania rozkładu temperatury, dobrym rozwiązaniem jest zastosowanie technik obrazowania w podczerwieni, wykorzystujących obecnie powszechnie dostępne kamery termowizyjne. Alternatywnym rozwiązaniem, często wykorzystywanym do mapowania rozkładu temperatury na powierzchniach modeli obiektów w tunelach aerodynamicznych jest zastosowanie farb czułych na temperaturę (*ang. Temperature Sensitive Paints – TSP*), wykorzystujących zjawisko temperaturowego wygaszania luminescencji sensorów molekularnych, wchodzących w skład tych farb.

Mapowanie rozkładu ciśnienia na powierzchniach różnych obiektów jest nieco bardziej problematyczne. Do mapowania rozkładu ciśnienia na powierzchniach badanych obiektów, wywołanego oddziaływaniem powietrza (lub innego gazu zawierającego tlen) zostały opracowane farby czułe na ciśnienie (*ang. Pressure Sensitive Paints – PSP*). Nazwą tą określa się powszechnie systemy typu OQ-PSP (*ang. Oxygen Quenched Pressure Sensitive Paints*), których zasada działania oparta jest na wykorzystaniu zjawiska tlenowego wygaszania luminescencji sensorów molekularnych zawartych w tych farbach. Systemy te dokonują więc pośrednio pomiaru ciśnienia poprzez pomiar równowagowego stężenia tlenu w powłoce pokrywającej badany model względem molowego stężenia tlenu w powietrzu, które zależy od ciśnienia. W praktyce, zakres stosowalności systemów OQ-PSP ogranicza się zwykle do aerodynamicznych testów maszyn transportu powietrznego i lądowego, w trakcie których rejestrowane są stosunkowo duże różnice ciśnień wynikających z oddziaływania powietrza na badany model. Standardowe systemy OQ-PSP nie są odpowiednie do badań oddziaływania wiatru na konstrukcje budowlane, ze względu na zbyt małą czułość w obszarze niskich ciśnień. Systemy OQ-PSP, ze względu na swój mechanizm działania, nie mogą być też wykorzystane do badań rozkładów ciśnień wynikających z parcia cieczy lub nacisku ciał stałych na badane powierzchnie. Do tego celu do tej pory stosuje się systemy złożone z cienkich, elastycznych taśm pomiarowych zawierających siatkę mikroczujników elektronicznych, które pozwalają na wyznaczenie mapy rozkładu ciśnienia wywołanego parciem cieczy lub naciskiem ciał stałych na badane powierzchnie, takie jak np. mapy rozkładu nacisku ciała ludzkiego na powierzchnie akcesoriów medycznych, czy mapy rozkładu nacisku wycieraczek na powierzchnie szyby samochodowej. Takie rozwiązania nie są jednak tak uniwersalne jak systemy PSP pod względem dopasowania do badanych powierzchni, a także cechują się wysokimi kosztami związanymi z każdorazowym zakupem

odrębnego systemu pomiarowego dedykowanego do badań w odniesieniu do specyficznych rodzajów powierzchni i ograniczoną rozdzielczością przestrzenną.

Można zauważyć, że istnieje również duże zapotrzebowanie na nowe systemy do mapowania ciśnienia w niskociśnieniowych testach aerodynamicznych, np. oddziaływania wiatru na konstrukcje budowlane, prowadzonych w ramach inżynierii wiatrowej, oraz na systemy do mapowania nacisku ciał stałych i parcia cieczy na powierzchnie różnych obiektów funkcjonalnych. Potencjalną odpowiedzią na to zapotrzebowanie może być wykorzystanie odmiennego rodzaju systemów PSP opartego na elastycznych żelach polimerowych, zwanych systemami typu SQ-PSP (*ang. Solvent Quenched Pressure Sensitive Paints*). Systemy takie mają w swoim składzie, poza matrycą polimerową oraz sensorem luminescencyjnym (jak w przypadku systemów OQ-PSP), także zaabsorbowany rozpuszczalnik. Dzięki temu systemy SQ-PSP mogą reagować na zmiany ciśnienia wywołanego nie tylko działaniem powietrza, ale również działaniem dowolnych płynów jak i ciał stałych, na skutek nawet kilku współwystępujących w nich zjawisk, do których należą:

- Zmiana grubości powłoki pod wpływem ciśnienia,
- Rozpuszczalnikowe wygaszanie luminescencji sensora,
- Tlenowe wygaszanie luminescencji (tylko w przypadku działania gazów zawierających tlen),
- Inne potencjalnie występujące zjawiska wygaszania luminescencji pod wpływem rozpuszczalnika, związane np. z tworzeniem wiązań wodorowych czy polarnością rozpuszczalnika.

Dzięki współwystępowaniu tych zjawisk w niektórych systemach SQ-PSP, posiadają one szerszy od standardowych systemów OQ-PSP zakres stosowalności. Niektóre z tych zjawisk pozwalają również na regulację czułości systemów SQ-PSP na zmiany ciśnienia poprzez modyfikację ich składu oraz grubości nanoszonych powłok.

Ważnym zagadnieniem w przypadku systemów PSP do mapowania rozkładów ciśnień jest również odporność tych systemów na wahania temperatury mogące występować na badanych powierzchniach. Zagadnienie to jest szczególnie ważne w odniesieniu do wysokociśnieniowych testów prowadzonych w naddźwiękowych tunelach aerodynamicznych, gdzie obserwowane są stosunkowo duże gradienty temperatur. W celu kompensacji wpływu gradientu temperatur na uzyskiwane mapy rozkładu ciśnienia na badanych powierzchniach, stosuje się systemy DL-PSP (ang. *Dual Luminophore Pressure Sensitive Paints*), w których poza sensorem odpowiedzialnym za czułość systemu na zmiany ciśnienia jest również zawarty drugi sensor luminescencyjny czuły na temperaturę (termometr molekularny) lub luminofor nieczuły na żaden ze wspomnianych parametrów (luminofor odniesienia). Pozwala to otrzymać wiarygodne mapy rozkładu ciśnienia na badanych powierzchniach nawet w przypadku występowania zaburzeń takich jak wahania temperatury, wahania intensywności światła wzbudzenia padającego na model czy niewielkie drgania modelu.

W tunelach poddźwiękowych, szczególnie tych wykorzystywanych w ramach inżynierii wiatrowej, gdzie maksymalna prędkość przepływu powietrza w przestrzeni pomiarowej tunelu zwykle

waha się w okolicach 40 m/s, nie są obserwowane na tyle duże gradienty temperatur, aby mogły one w znaczący sposób wpłynąć na wyniki uzyskiwane przy pomocy standardowych systemów PSP. Dlatego można założyć, że mapowanie rozkładu ciśnienia na powierzchniach modeli obiektów budowlanych nie wymaga kompensacji wpływu temperatury (chyba, że na powierzchni analizowanego obiektu powstaną duże gradienty temperatury, wywołane innymi czynnikami niż sam przepływ powietrza). Jednakże, mapowanie rozkładu stosunkowo niskich ciśnień, takich, jakie zwykle występują na obiektach budowlanych, stawia dużo wyższe wymagania co do czułości sensorów PSP na zmiany ciśnienia, jak i samej techniki pomiarowej.

4. Cel pracy

W zakresie systemów sensorycznych do mapowania rozkładu termodynamicznych parametrów stanu na powierzchniach obiektów rzeczywistych, największe zapotrzebowanie występuje obecnie na systemy do mapowania rozkładu ciśnienia. Obecnie istnieją już zaawansowane luminescencyjne systemy sensoryczne typu Pressure Sensitive Paints dedykowane do wysokociśnieniowych testów aerodynamicznych, takich jak badanie modeli maszyn transportowych w tunelach aerodynamicznych o dużej prędkości przepływu powietrza, gdzie rejestrowane są duże ciśnienia różnicowe rzędu 1 kPa. Systemy te nie nadają się jednak do niskociśnieniowych testów aerodynamicznych, gdzie obserwowane są niewielkie ciśnienia różnicowe rzędu 1 Pa. Do testów tych zaliczają się badania modeli konstrukcji budowlanych prowadzone w tunelach aerodynamicznych o małej prędkości przepływu powietrza rzędu 20 m/s. Mapowanie rozkładu ciśnienia na powierzchniach modeli konstrukcji budowlanych prowadzi się nadal przy użyciu technik punktowych czujników ciśnienia połączonych z wielokanałowymi skanerami ciśnienia.

Zatem głównym celem niniejszej pracy było opracowanie innowacyjnych systemów sensorycznych typu PSP, które byłyby wystarczająco czułe, aby nadawać się do mapowania rozkładu ciśnienia na powierzchniach modeli konstrukcji budowlanych w tunelach aerodynamicznych, a także sprawdzenie możliwości rozszerzenia stosowalności opracowanych układów do mapowania różnic ciśnień wywoływanych przez inne czynniki, takie jak np. ciecze i ciała stałe. Ponadto, oprócz czułości na zmiany ciśnienia, przebadano wpływ temperatury na wybrane sensory oraz inne ważne parametry takie jak: fotostabilność i odporność mechaniczną na działanie wiatru.

Wyzwaniem w niniejszej pracy było opracowaniem systemów sensorycznych typu Pressure Sensitive Paints, albo całej metodologii pomiarowej wykorzystującej molekularne czujniki ciśnienia, tak aby je dopasować do niskociśnieniowych testów aerodynamicznych konstrukcji budowlanych gdzie zmiany ciśnienia oscylują w zakresie ciśnień ± 300 Pa wokół ciśnienia atmosferycznego. Aby nowe systemy PSP mogły w pełni zastąpić obecnie stosowane systemy czujników punktowych, powinny one umożliwiać wykrycie minimalnego różnicowego ciśnienia na poziomie 1 Pa w zakresie ciśnień obejmującym ssanie (podciśnienie) oraz parcie (nadciśnienie), dochodzące odpowiednio do -300 Pa oraz +300 Pa względem ciśnienia atmosferycznego. Ponadto, systemy takie muszą wykazywać odpowiednią odporność mechaniczną na działanie wiatru oraz fotostabilność.

5. CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

5.1. Materiały

Podstawową charakterystykę spektroskopową sensorów luminescencyjnych w postaci pomiarów widm absorpcyjnych w obszarze UV-Vis wykonałem w acetonitrylu (Sigma Aldrich). Pozostałe badania spektroskopowe obejmujące badanie fotostabilności oraz kalibracje ciśnieniową, temperaturową i kalibrację grubości próbek prowadziłem w utwardzonych powłokach polimerowych.

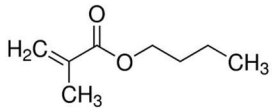
5.1.1. Skład kompozycji SQ-PSP

Kompozycja typu SQ-PSP składała się z kilku podstawowych składników. Należą do nich:

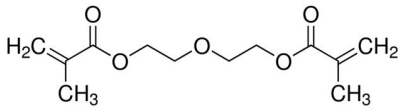
- Monomer lub mieszanina komonomerów;
- Rozpuszczalnik;
- System inicjujący polimeryzację monomerów;
- Sensor luminescencyjny.

5.1.2. Monomery

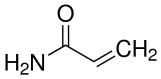
Do roli monomerów w analizowanych systemach SQ-PSP zastosowałem szereg związków, które są zdolne do absorbowania różnych rozpuszczalników organicznych lub/i wody tworząc elastyczne żele polimerowe. Struktury związków chemicznych pełniących rolę monomerów w badanych systemach SQ-PSP przedstawiono na rysunku 18.



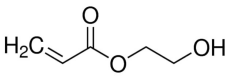
Metakrylan butylu
(BMA)



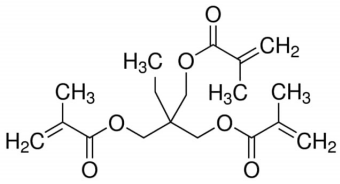
Dimetakrylan glikolu dietylenowego
(DEGDMA)



Akrylamid
(AM)



Akrylan 2-hydroksyetylu
(HEA)



Trimetakrylan trimetylolopropanu
(TMPTMA)

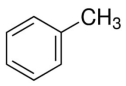
Rys. 18. Struktury stosowanych monomerów.

5.1.3. Rozpuszczalniki

Do roli rozpuszczalników zaabsorbowanych w matrycy polimerowej w analizowanych systemach SQ-PSP wykorzystałem szereg rozpuszczalników organicznych oraz wodę. Struktury tych związków zestawiono na rysunku 19.

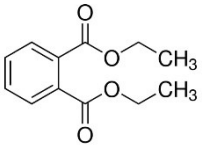
Acetonitryl

(AC)



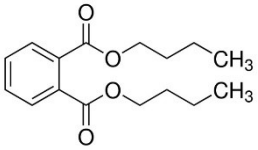
Toluen

(T)



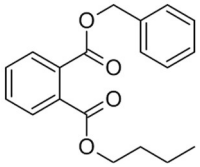
Ftalan dietylu

(DEF)



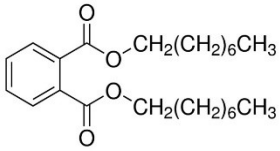
Ftalan dibutylu

(DBF)



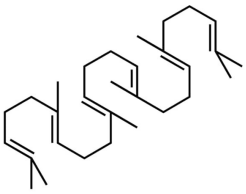
Ftalan benzylu butylu

(BBF)



Ftalan dioktylu

(DOF)



Skwalen

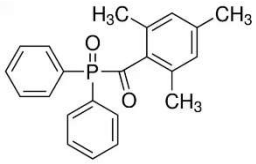
(SK)

Woda

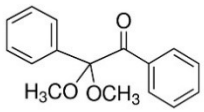
Rys. 19. Struktury stosowanych rozpuszczalników.

5.1.4. Systemy inicjujące

Do roli systemów inicjujących zastosowałem zarówno fotoinicjatory, jak również inicjatory termiczne w zależności od rodzaju stosowanej matrycy oraz właściwości spektroskopowych sensorów luminescencyjnych. Struktury tych inicjatorów przedstawiono na rysunku 20.



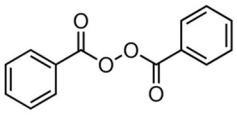
Tlenek difenylo(2,4,6-trimetylobenzoilo)fosfiny
(TPO)



2,2-Dimetoksy-2-fenyloacetofenon
(OMEGA)

$(NH_4)_2S_2O_8$

Nadsiarczan amonowy
(APS)



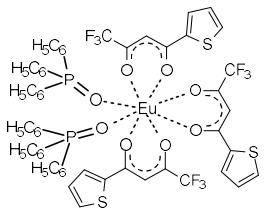
Nadtlenek benzoilu
(Bz_2O_2)

Rys. 20. Struktury stosowanych inicjatorów.

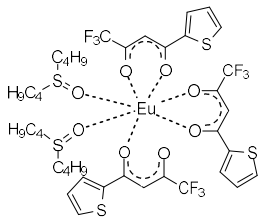
5.1.5. Sensory luminescencyjne

Do roli sensorów luminescencyjnych w systemach SQ-PSP wykorzystałem kilka serii związków organicznych oraz organiczno-nieorganicznych kompleksów metali ziem rzadkich. Struktury tych związków zestawiono na rysunku 21.

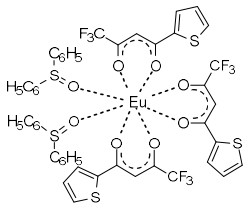
Kompleksy europu
Pochodne [tris(4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)butan-1,3-diono)]europu(III)



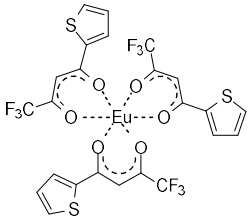
Tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)butan-1,3-diono]-bis(trifenylofosfinoksy)-europ(III)
$Eu(TTA)_3(TPPO)_2$



Tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)butan-1,3-diono]-bis(dibutylosulfoksy)europ(III)
$Eu(TTA)_3(DBSO)_2$



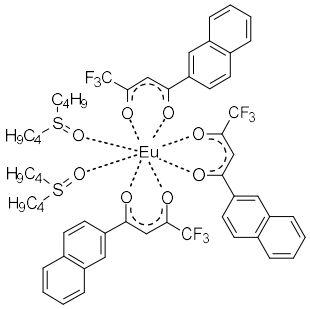
Tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)butan-1,3-diono]-bis(difenylosulfoksy)-europ(III)
$Eu(TTA)_3(DPSO)_2$



Tris(4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)butan-1,3-diono)europ(III)

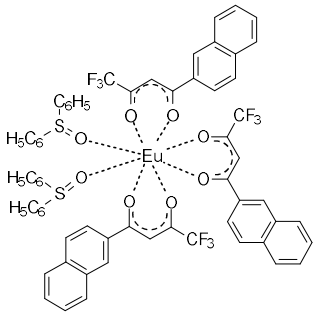
Eu(TTA)$_3$

Pochodne [tris(4,4,4-trifluoro-1-(2-naftylo)butan-1,3-diono)]europu(III)



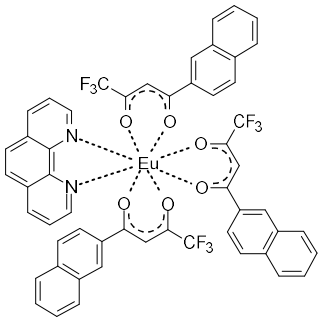
Tris(4,4,4-trifluoro-1-naftylobutan-1,3-diono)-bis(dibutylosulfoksy)europ(III)

Eu(NTTA)$_3$(DBSO)$_2$



Tris(4,4,4-trifluoro-1-naftylobutan-1,3-diono)-bis(difenylosulfoksy)europ(III)

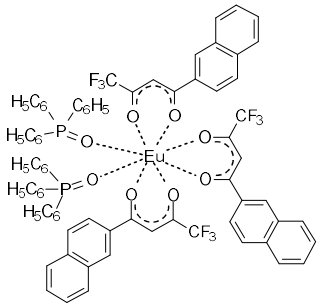
Eu(NTTA)$_3$(DPSO)$_2$



(1,10-Fenantrolino)-tris(4,4,4-trifluoro-1- naftylobutan-1,3-diono)-europ(III)

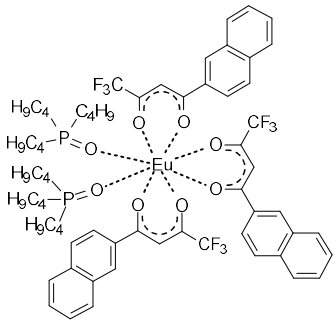
Eu(NTTA)$_3$(Phen)

Pochodne [tris(4,4,4-trifluoro-1-(2-naftylo)butan-1,3-diono)]europu(III) z tlenkami fosfin



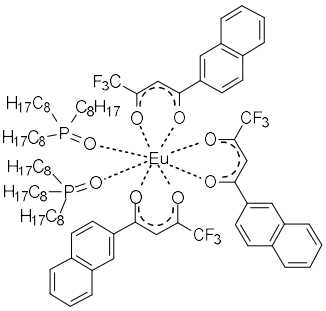
Tris(4,4,4-trifluoro-1-naftylobutan-1,3-diono) bis(trifenylofosfinoksy)-europ(III)

Eu(NTTA)$_3$(TPPO)$_2$



Tris(4,4,4-trifluoro-1-naftylobutan-1,3-diono) bis(tributylofosfinoksy)-europ(III)

Eu(NTTA)$_3$(TBPO)$_2$

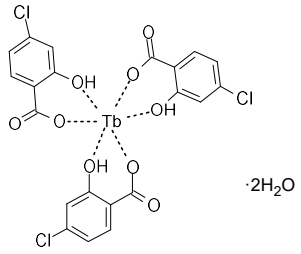


Tris(4,4,4-trifluoro-1-naftylobutan-1,3-diono) bis(trioktylofosfinoksy)-europ(III)

Eu(NTTA)$_3$(TOPO)$_2$

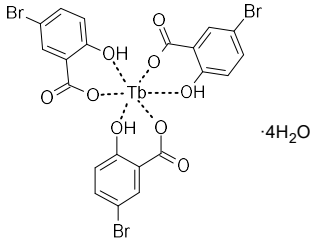
Kompleksy terbu

Kompleksy terbu z kwasami salicylowymi



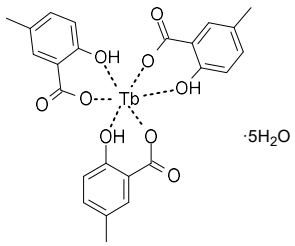
Tri(4-chloro-2-hydroksy-benzoesan) terbu(III) (dihydrat)

$Tb(4\text{-}Cl\text{-}2\text{-}HBA)_3 \cdot 2H_2O$



Tri(5-bromo-2-hydroksy-benzoesan) terbu(III) (tetrahydrat)

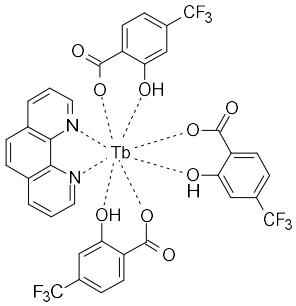
$Tb(5\text{-}Br\text{-}2\text{-}HBA)_3 \cdot 4H_2O$



Tri(2-hydroksy-5-metylo-benzoesan) terbu(III) (pentahydrat)

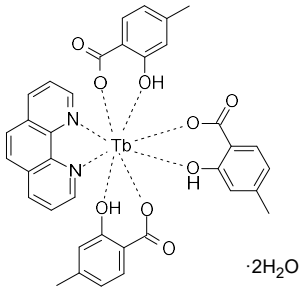
$Tb(2\text{-}H\text{-}5MBA)_3 \cdot 5H_2O$

Kompleksy terbu z kwasami salicylowymi i fenantroliną



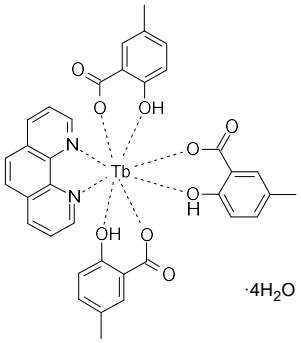
(1,10-Fenantrolino)tris(4-trifluorometylo-2-hydroksy-benzoesano)terb(III)

$Tb(4\text{-}FM\text{-}2\text{-}HMBA)_3(Phen)$



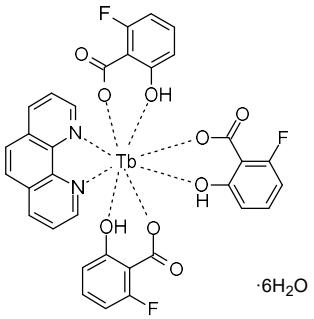
(1,10-Fenantrolino)tris(2-hydroksy-4-metylo-benzoesano)terb(III) (dihydrat)

$Tb(2\text{-}H\text{-}4\text{-}MBA)_3(Phen) \cdot 2H_2O$



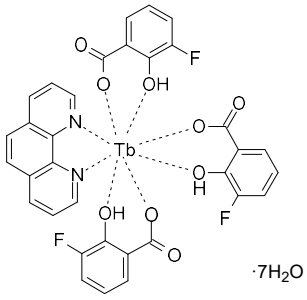
(1,10-Fenantrolino)tris(2-hydroksy-5-metylo-benzoesano)terb(III) (tetrahydrat)

$Tb(2\text{-}H\text{-}5\text{-}MBA)_3(Phen) \cdot 4H_2O$



(1,10-Fenantrolino)tris(6-fluoro-2-hydroksy-benzoesano)terb(III) (heksahydrat)

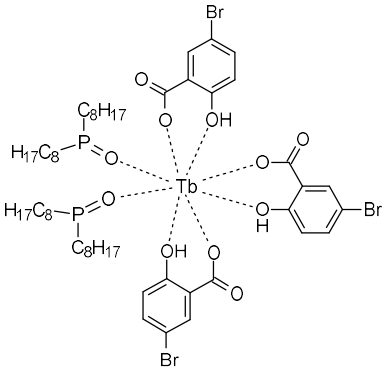
$Tb(6\text{-}F\text{-}2\text{-}HMBA)_3(Phen) \cdot 6H_2O$



(1,10-Fenantrolino)tris(3-fluoro-2-hydroksy-benzoesano)terb(III) (heptahydrat)

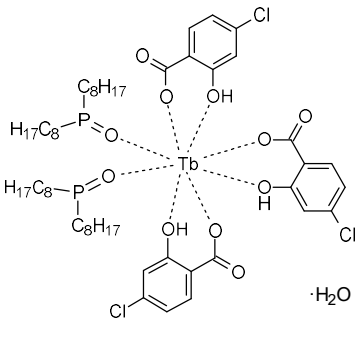
$Tb(3\text{-}F\text{-}2\text{-}HMBA)_3(Phen) \cdot 7H_2O$

Kompleksy terbu z kwasami salicylowymi i ligandami fosfinowymi



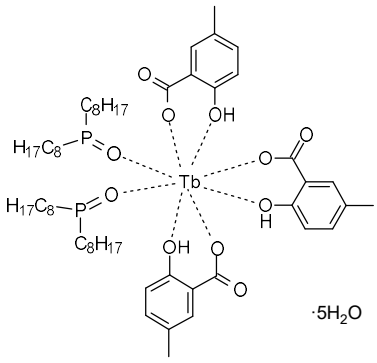
Tris(5-bromo-2-hydroksy-benzoesano)bis(trioktylo-fosfinoksy)terb(III)

$Tb(5\text{-}Br\text{-}2\text{-}HBA)_3(TOPO)_2$



Tris(4-chloro-2-hydroksy-benzoesano)bis(trioktylo-fosfinoksy)terb(III) (monohydrat)

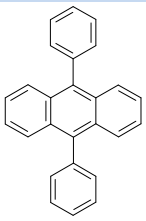
$Tb(4\text{-}Cl\text{-}2\text{-}HBA)_3(TOPO)_2 \cdot H_2O$



Tris(2-hydroksy-5-metylo-benzoesano)bis(trioktylo-fosfinoksy)terb(III) (pentahydrat)

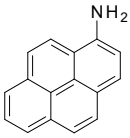
$Tb(2\text{-}H\text{-}5MBA)_3(TOPO)_2 \cdot 5H_2O$

Pierścieniowe węglowodory poli-aromatyczne



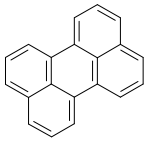
9,10-Difenyloantracen

(DPA)



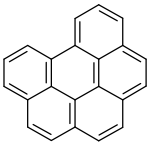
1-Aminopiren

(AP)



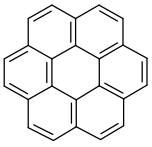
Perylen

(PR)



Benzo[ghi]perylen

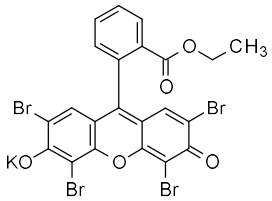
(BPR)



Koronen

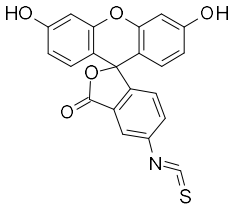
(KR)

Proste związki organiczne



Etylowana eozyna

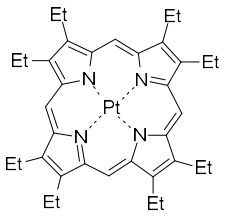
(EE)



Izotiocyjanian fluoresceiny

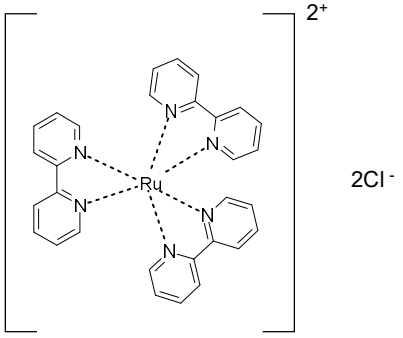
(FITC)

Kompleksy metali szlachetnych



Oktaetyloporfiryna platyny(II)

PtOEP

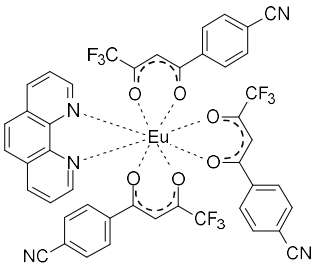


Chlorek tris(2,2'-bipirydylo)rutenu(II)

Ru(Bpy)$_3$

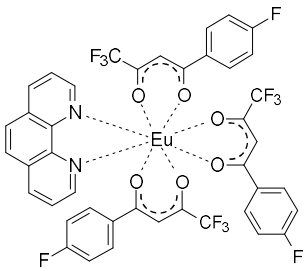
Rys. 21. Struktury analizowanych sensorów luminescencyjnych.

Do zastosowania jako luminescencyjne znaczniki grubości oraz sensory w powłokach SQ-PSP w skonstruowanym luminescencyjnym skanerze (patrz rozdział 5.3.5) wybrano natomiast (1,10-Fenantrolino)tris(4,4,4-trifluoro-1-(4-cyanofenylo)butan-1,3-diono)europ(III) oraz (1,10-Fenantrolino)tris(4,4,4-trifluoro-1-(4-fluorofenylo)butan-1,3-diono)europ(III), należące do odmiennej serii kompleksów europu(III), a także tris(5-bromo-2-hydroksy-benzoesano)bis(trioktylo-fosfinoksy)terb(III), dla których w wyniku wcześniejszych badań (realizowanych w ramach prac dyplomowych oraz pracy w Kole Naukowym Fotochemii Stosowanej) zaobserwowałem wysoką odporność charakterystyki emisyjnej na wahania parametrów otoczenia takich jak temperatura czy polarność środowiska. Struktury tych związków przedstawiono na rysunku 22.



(1,10-Fenantrolino)tris(4,4,4-trifluoro-1-(4-cyanofenylo)butan-1,3-diono)europ(III)

Eu(CBTA)$_3$(Phen)



(1,10-Fenantrolino)tris(4,4,4-trifluoro-1-(4-fluorofenylo)butan-1,3-diono)europ(III)

Eu(FBTA)$_3$(Phen)

Rys. 22. Struktury związków zastosowanych jako luminescencyjne znaczniki grubości oraz sensory w powłokach SQ-PSP w skonstruowanym luminescencyjnym skanerze .

5.2. Przygotowanie próbek

5.2.1. Przygotowanie roztworów do pomiarów widm absorpcyjnych i luminescencji

Próbki do pomiarów widm absorbcyjnych związków dedykowanych do roli sensorów luminescencyjnych w systemach SQ-PSP przygotowałem poprzez rozpuszczenie 1 mg związku w 50 ml rozpuszczalnika. Następnie jeżeli tak przygotowany roztwór zbyt silnie absorbował światło UV, roztwór taki rozcieńczano w celu wyeliminowania możliwości występowania zjawiska stężeniowego wygaszania luminescencji.

5.2.2. Przygotowanie próbek SQ-PSP do wstępnej kalibracji ciśnieniowej oraz testów luminescencyjnego skanera

Próbki systemów SQ-PSP do wstępnych kalibracji ciśnieniowych w trybach CTM i VTM przygotowałem w formie cylindrów o średnicy 15 mm i wysokości 2,5 mm, poprzez odlanie odpowiednich kompozycji SQ-PSP w formach teflonowych. Kompozycje te składały się z monomeru lub mieszaniny komonomerów, rozpuszczalnika, inicjatora oraz sensora luminescencyjnego. W zależności od rodzaju kompozycji była ona następnie poddawana fotopolimeryzacji lub polimeryzacji termicznej w formie teflonowej odpowiednio poprzez naświetlenie światłem UV o długości fali 365 nm lub termostatowanie w suszarce laboratoryjnej przez 24 h. Dokładny skład jakościowy oraz parametry opisujące metodologię przygotowania próbek zestawiono w tabeli 2.

Tab. 2. Skład jakościowy i parametry polimeryzacji kompozycji SQ-PSP do kalibracji ciśnieniowej.

Monomery	Testowane rozpuszczalniki	Inicjatory	Metodyka sieciowania
BMA+DEGDMA (1:1)	ACN, T, DEF, DBF, BBF, DOF, SK	Bz_2O_2 TPO	Polimeryzacja termiczna, 80°C, 24h Fotopolimeryzacja, 365nm, 30 mW/cm^2, 1h
AM	H_2O	APS	Polimeryzacja termiczna, 70°C, 24h
HEA	H_2O, DEF, DBF, BBF, DOF, SK	TPO	Fotopolimeryzacja, 365nm, 30 mW/cm^2, 1h

5.2.3. Przygotowanie próbek do kalibracji temperaturowej

Próbki do kalibracji temperaturowej sensorów luminescencyjnych przygotowałem poprzez fotopolimeryzację kompozycji znakowanej badanym sensorem między dwoma szkiełkami mikroskopowymi, między którymi znajdowały się przekładki papierowe o grubości 0,08 mm. Szkiełka były ściśnięte ze sobą na obydwu końcach przy pomocy spinaczy do papieru. Kompozycje składały się z monomeru TMPTMA, fotoinicjatora OMEGA oraz odpowiedniego sensora luminescencyjnego. Fotopolimeryzację prowadzono naświetlając każdą próbkę, przez ok. 1 godzinę, diodą UV-LED o

długości fali 365 nm, która w warunkach procesu zapewniała moc świetlną na powierzchni próbki na poziomie 20 mW/cm^2.

5.2.4. Przygotowanie próbek SQ-PSP do testów fotostabilności

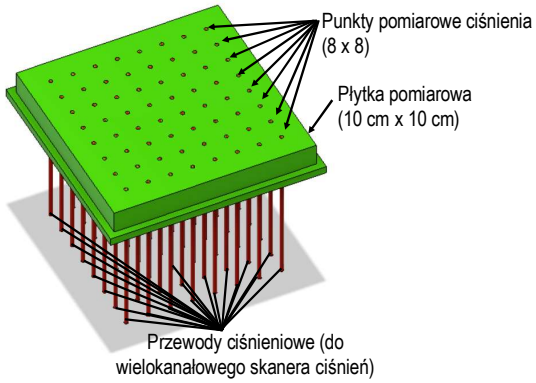
Próbki systemów SQ-PSP do testów fotostabilności, na podstawie analizy zmiany widm luminescencji sensorów w trakcie naświetlania światłem UV, przygotowałem w analogiczny sposób jak próbki do kalibracji ciśnieniowej. Do testów fotostabilności sensorów luminescencyjnych, na podstawie analizy zmiany widm absorpcyjnych w trakcie naświetlania światłem UV, zastosowałem próbki przygotowane do pomiarów widm absorpcyjnych tych sensorów.

5.2.5. Przygotowanie próbek SQ-PSP do kalibracji grubości powłoki

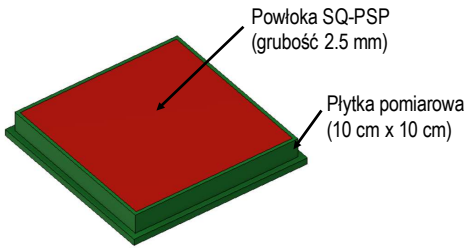
Próbki systemów SQ-PSP do kalibracji grubości powłoki przygotowałem podobnie jak próbki do kalibracji ciśnieniowej, z tą różnicą że zamiast form teflonowych zastosowałem wydrukowane na drukarce 3D formy z czarnego filamentu PET-G. Formy te miały postać cylindrów o średnicy 2 mm i różnych wysokościach w zakresie od 0.5 do 5 mm. Po utwardzeniu, znakowana luminescencyjnie kompozycja SQ-PSP była pozostawiana w formie na czas pomiaru. Zastosowanie czarnej formy miało za zadanie wyeliminować potencjalne zakłócenia pomiaru, mogące wynikać z zaświecania obrazu kamery CCD przez światło emitowane z powierzchni bocznej cylindrycznych próbek.

5.2.6. Przygotowanie próbek SQ-PSP do testów aplikacyjnych

Próbki systemów SQ-PSP do testów aplikacyjnych w tunelu aerodynamicznym przygotowałem w formie fragmentów powłok o przekroju kwadratowym 10 cm x 10 cm i grubości 2,5 mm. Powłoki te utwardzałem na powierzchni specjalnych płytek pomiarowych, składających się z wydrukowanej na drukarce 3D z filamentu PET-G czarnej ramy oraz płyty szklanej. Jako referencję dla przygotowanych płytek pomiarowych z systemami SQ-PSP przygotowałem również analogiczną płytkę pomiarową wyposażoną w system punktowych czujników ciśnienia. Referencyjna płytka pomiarowa wydrukowana była w całości z filamentu PET-G oraz posiadała 64 punktowe czujniki ciśnienia (rurki ciśnieniowe) połączone z wielokanałowym skanerem ciśnienia. Wizualizację płytek pomiarowych pokrytych powłokami SQ-PSP oraz systemem czujników punktowych przedstawiono na rysunkach 23 i 24.



Rys. 23. Wizualizacja płytki pomiarowej pokrytej systemem punktowych czujników ciśnienia.



Rys. 24. Wizualizacja płytki pomiarowej pokrytej powłoką SQ-PSP.

Próbki systemów SQ-PSP do testów aplikacyjnych w tunelu aerodynamicznym przygotowałem z zastosowaniem kilku wybranych kompozycji spośród tych poddanych wstępnej kalibracji ciśnieniowej.

5.3. Aparatura

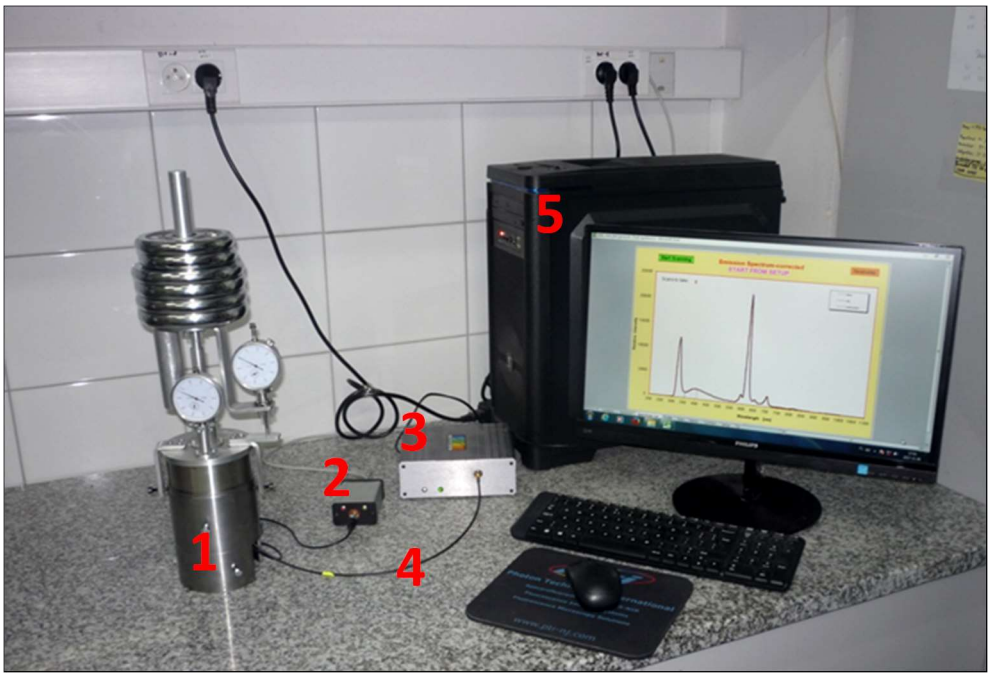
5.3.1. Aparatura do pomiaru widm absorpcyjnych i luminescencji

Widma absorpcyjne oraz luminescencyjne związków badanych do roli sensorów w układach SQ-PSP zarejestrowałem przy pomocy spektrometru światłowodowego SilverNova (StellarNet, Inc., USA). Do pomiarów widm absorpcyjnych zastosowałem szerokopasmowe źródło światła wolframowo-deuterowe oraz kuwetę kwarcową o drodze optycznej 1,0 cm. Widma emisyjne rejestrowałem przy użyciu diod UV jako źródła światła wzbudzającego, emitujących światło o długości fali dopasowanej do widma absorpcyjnego analizowanego sensora luminescencyjnego.

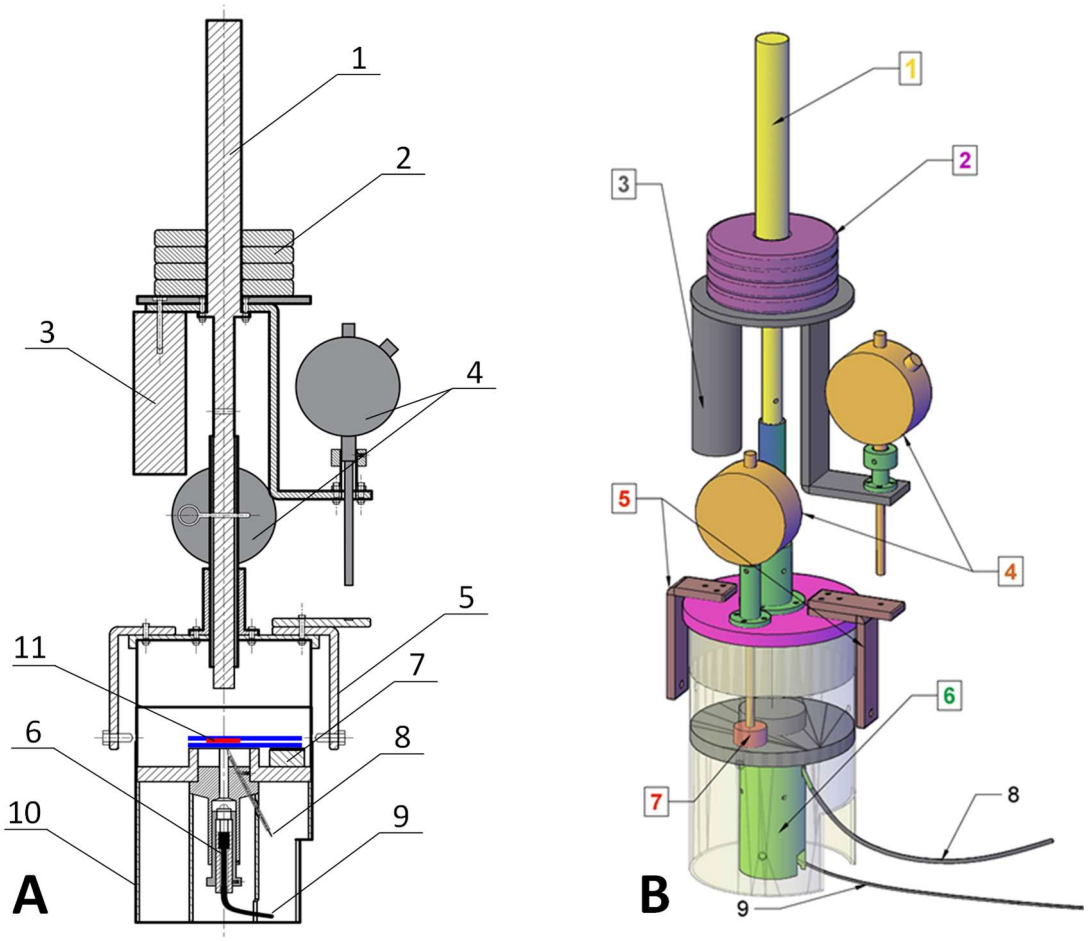
5.3.2. Aparatura do kalibracji ciśnieniowej w trybie VTM

Do kalibracji ciśnieniowej w trybie Variable-Thickness Mode (VTM) zastosowałem układ pomiarowy, który skonstruowałem i szczegółowo opisałem w ramach mojej pracy inżynierskiej pt. „*Badanie wpływu ciśnienia na charakterystykę emisji molekularnych sensorów luminescencyjnych w polimerowych materiałach powłokowych*” (Kraków 2018, Promotorzy: dr inż. Joanna Ortyl, prof. PK, prof. dr hab. inż. Roman Popielarz) oraz w publikacji dotyczącej wstępnych badań systemów SQ-PSP na bazie kompleksów europu(III), której jestem współautorem [55]. Głównym elementem tego układu pomiarowego jest specjalna przystawka ciśnieniowa w formie komory pomiarowej z miejscem na wprowadzenie źródła światła UV i światłowodu, dwoma czujnikami zegarowymi pozwalającymi na pomiar grubości próbki oraz specjalnym tłokiem aluminiowym za pośrednictwem którego można przykładać do próbki większe obciążenia poprzez zakładanie na tłok odważników talerzowych o

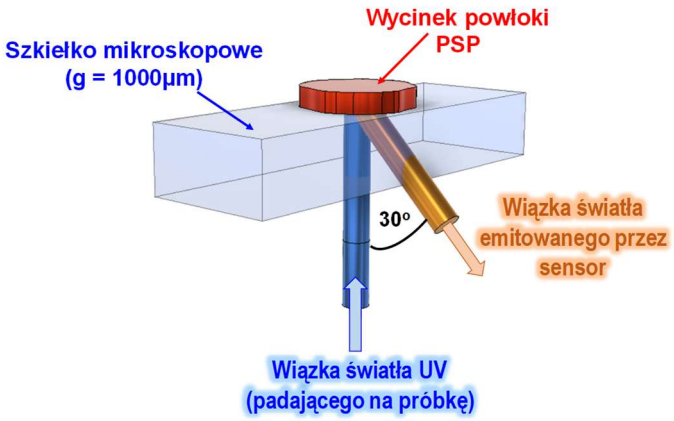
odpowiedniej masie, w celu uzyskania ciśnień wywieranych na badaną próbkę o wartości powyżej 27 kPa. Mniejsze obciążenia (tj. ciśnienia poniżej 27 kPa, która to wartość wynika z samej masy tłoka) są wywierane poprzez ułożenie odpowiednich odważników bezpośrednio na szkiełku mikroskopowym przykrywającym badaną próbkę. Do innych ważnych elementów tego układu pomiarowego należy dioda UV oświetlająca próbkę od dołu w kierunku normalnym do jej powierzchni, światłowód który zbiera światło emitowane przez próbkę i jest ustawiony pod kątem 30° do osi próbki, spektrometr światłowodowy SilverNova (StellarNet, Inc., USA) który analizuje światło emitowane przez próbkę oraz urządzenie do nabywania danych, którym jest komputer z odpowiednim programem do rejestrowania widm emisyjnych w zakresie UV-Vis. Fotografię stanowiska pomiarowego do kalibracji w trybie VTM przedstawiono na rysunku 25. Wizualizację 3D oraz rysunek techniczny przystawki ciśnieniowej stanowiącej główny element tego stanowiska przedstawiono na rysunku 26. Natomiast wizualizację układu optycznego znajdującego się w tej przystawce przedstawiono na rysunku 27.



Rys. 25. Fotografia układu pomiarowego do kalibracji ciśnieniowej powłok SQ-PSP w trybie VTM (1-przystawka ciśnieniowa VTM, 2-zasilacz diody UV-LED, 3 – spektrometr światłowodowy, 4-światłowód, 5-komputer) [55].



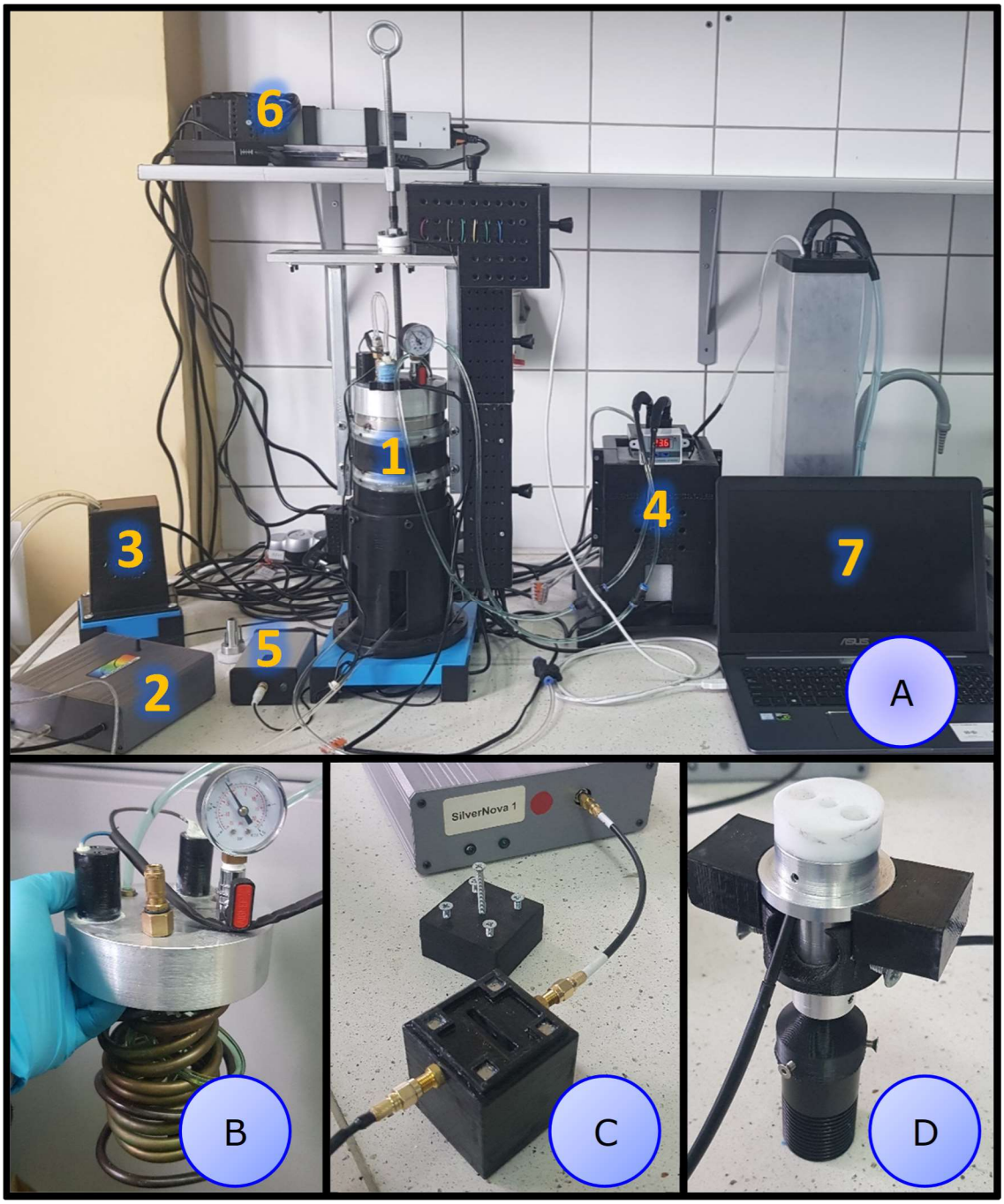
Rys. 26. Rysunek techniczny (A) oraz wizualizacja 3D (B) przystawki ciśnieniowej do pomiarów w trybie VTM (1 – tłok, 2 – odważniki talerzowe, 3 – uchwyt tłoka z ramą, 4 – zegarowe czujniki grubości, 5 – uchwyty stabilizujące, 6 – głowica pomiarowa z diodą UV-LED, 7 – podstawka pod płytki mikroskopowe, 8 – światłowód, 9 – przewód zasilający diodę, 10 – korpus komory pomiarowej, 11 – badana próbka między dwoma szkiełkami mikroskopowymi) [55].



Rys. 27. Wizualizacja 3D układu optycznego w przystawce do kalibracji ciśnieniowej VTM oraz CTM.

5.3.3. Konstrukcja aparatury do kalibracji ciśnieniowej w trybie CTM

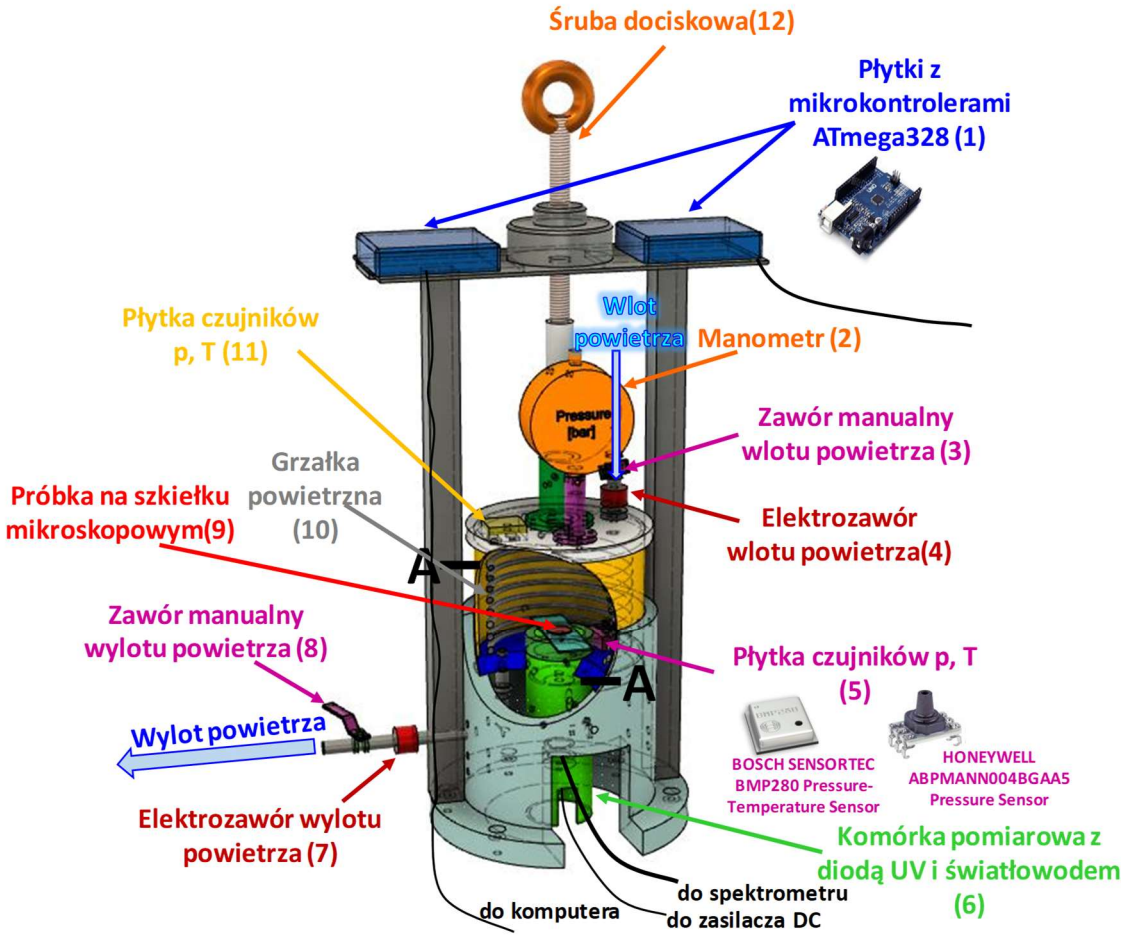
Układ pomiarowy do kalibracji ciśnieniowej w trybie CTM zaprojektowałem i zbudowałem specjalnie na potrzeby prac badawczych opisanych w niniejszej pracy doktorskiej. Fotografię tego układu przedstawiłem na rysunku 28 (część A). Składa się on z przystawki ciśnieniowej CTM (1), spektrometru światłowodowego SilverNova StellarNet, Inc., USA (2), pompy próżniowej (12V, 12W, 15 l/min, -0.54 bar do +2.2 bar względem ciśnienia atmosferycznego) (3), termostatu (4), zasilacza diody UV-LED (5) oraz zasilacza termostatu (6). Dodatkowo w trakcie realizacji prac badawczych wynikła potrzeba doposażenia układu pomiarowego w dodatkowe akcesoria, do których należą: manometr zegarowy do kontroli poprawności wskazań elektronicznych czujników ciśnienia (rys. 28, część B), przystawka na filtr barwny do filtrowania sygnału źródła światła UV podczas badań sensorów luminescencyjnych wykazujących małe wartości przesunięcia Stokesa (rys. 28, część C) oraz uchwyt magnetyczny do układu optycznego i uchwyt na diodę dużej mocy (rys. 28, część D).



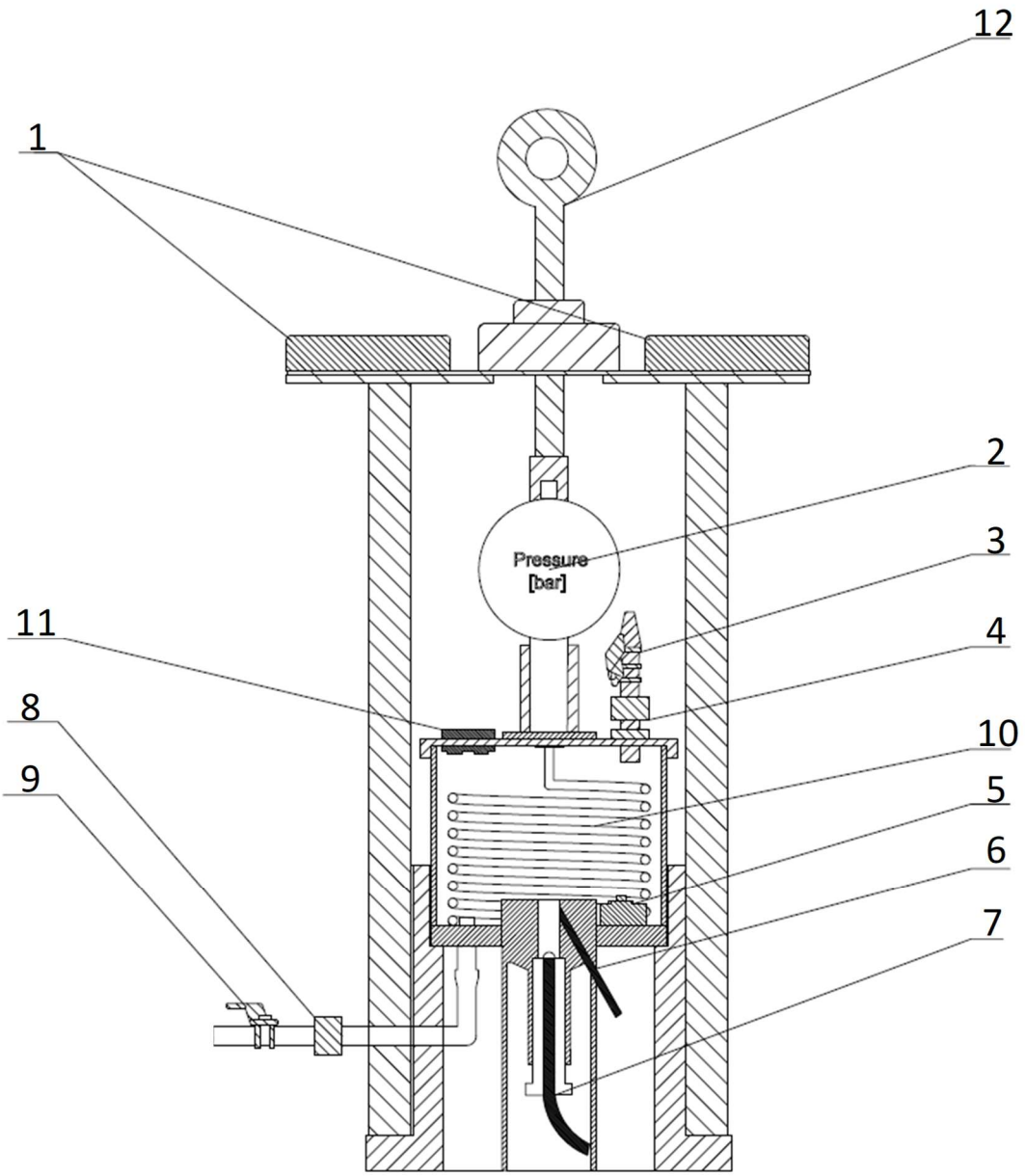
Rys. 28. Fotografia układu pomiarowego do kalibracji w trybie CTM: 1 – przystawka ciśnieniowa CTM, 2 – spektrometr światłowodowy, 3 – pompa próżniowa, 4 – termostat, 5 – zasilacz diody UV, 6 – zasilacz termostatu (A); pokrywa komory pomiarowej wraz z wężownicą (B); przystawka na filtr barwny (C); przystawka na diodę UV (D).

Do obsługi układu pomiarowego CTM stworzyłem specjalny program/aplikację w środowisku MatLab 2018a. Program ten umożliwia zarówno sterowanie układem pomiarowym, rejestrowanie i archiwizację danych, jak również eksportowanie wyników do programu Microsoft Excel i ich automatyczną obróbkę. Podobnie jak w przypadku układu do kalibracji VTM, głównym elementem układu do kalibracji CTM jest specjalna przystawka ciśnieniowa, której wizualizację 3D przedstawiono na rysunku 29. Układ optyczny w tej przystawce ma postać analogiczną jak w

przystawce do kalibracji ciśnieniowej VTM (rys. 27). Przystawka ma postać hermetycznie zamykanej komory pomiarowej wyposażonej w płytki z mikrokontrolerami ATmega328 do sterowania całym układem pomiarowym (1), manometr zegarowy do kontroli wskazań elektronicznych czujników ciśnienia (2), zawory manualne oraz elektrozawory wlotu i wylotu powietrza (3,4,7,8), zewnętrzne płytki z czujnikami ciśnienia i temperatury, które umożliwiają kontrolę ciśnienia i temperatury wewnątrz zamkniętej hermetycznie komory pomiarowej oraz referencyjnego ciśnienia i temperatury na zewnątrz komory (5,11), układ optyczny (6) odpowiedzialny za oświetlenie badanej próbki oraz zbieranie światła emitowanego przez tą próbkę i jego transport światłowodem do spektrometru, grzałkę oporową wraz z wężownicą (10) oraz śrubę dociskową (12) umożliwiająca szybkie zamykanie i otwieranie komory pomiarowej.



Rys. 29. Wizualizacja 3D przystawki ciśnieniowej do kalibracji w trybie CTM: 1 – płytki z mikrokontrolerami ATmega328, 2 - manometr, 3 - zawór manualny wlotu powietrza, 4 - elektrozawór wlotu powietrza, 5 - płytka czujników ciśnienia i temperatury (BOSCH SENSORTEC BMP280 Pressure-Temperature Sensor; HONEYWELL ABPMANN004BGAA5 Pressure Sensor), 6 - komórka pomiarowa z diodą UV i światłowodem, 7 - elektrozawór wylotu powietrza, 8 - zawór manualny wylotu powietrza, 9 - próbka na szkiełku mikroskopowym, 10 - grzałka powietrzna, 11 - zewnętrzna płytka czujników ciśnienia i temperatury (BOSCH SENSORTEC BMP280 Pressure-Temperature Sensor), 12 – śruba dociskowa.



Rys. 30. Rysunek techniczny przystawki ciśnieniowej do kalibracji w trybie CTM: 1 – płytki z mikrokontrolerami ATmega328, 2 - manometr, 3 - zawór manualny wlotu powietrza, 4 - elektrozawór wlotu powietrza, 5 - płytka czujników ciśnienia i temperatury (BOSCH SENSORTEC BMP280 Pressure-Temperature Sensor; HONEYWELL ABPMANN004BGAA5 Pressure Sensor), 6 - światłowód, 7 – dioda UV, 8 - elektrozawór wylotu powietrza, 9 - zawór manualny wylotu powietrza, 10 - grzałka powietrzna, 11 - zewnętrzna płytka czujników ciśnienia i temperatury (BOSCH SENSORTEC BMP280 Pressure-Temperature Sensor), 12 – śruba dociskowa.

Kolejnym elementem układu CTM, który samodzielnie zaprojektowałem i skonstruowałem jest dedykowany termostat do tego układu zapewniający możliwość grzania oraz chłodzenia wnętrza komory pomiarowej. Fotografia tego termostatu została przedstawiona na rysunku 31. Element ten umożliwia termostatowanie wnętrza komory pomiarowej przy pomocy czynnika obiegowego (woda destylowana z glikolem etylenowym) przepływającego w miedzianej wężownicy przymocowanej do

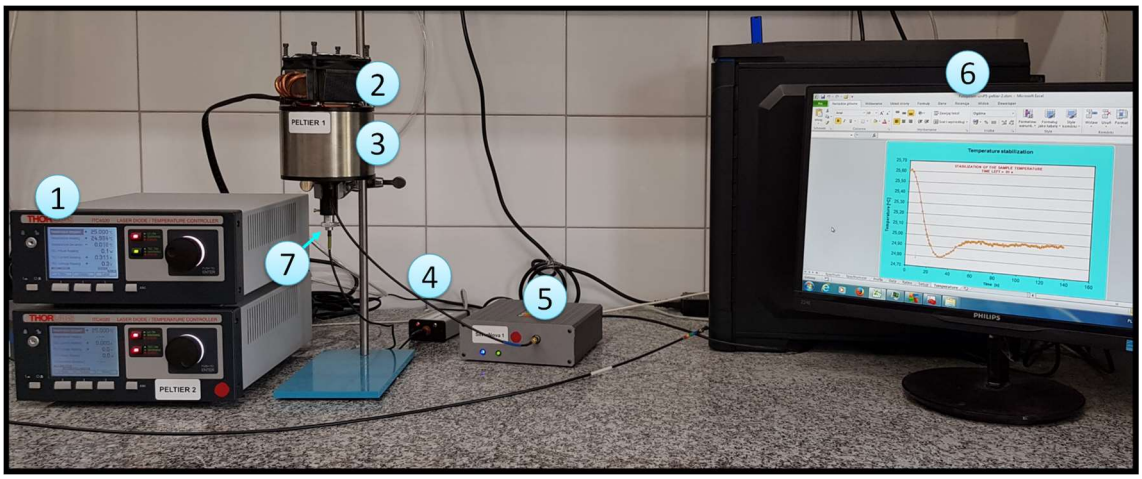
pokrywy komory pomiarowej w zakresie temperatur od 15°C do 60°C z dokładnością do 2°C. Czynnik obiegowy jest odpowiednio chłodzony lub grzany w aluminiowym zbiorniku o przekroju kwadratowym na ściankach którego zamontowane zostało 8 ogniw Peltiera TEC1-12715, (STONECOLD, 15,4V, 15A) zasilanych przy pomocy dwóch zasilaczy serwerowych EMERSON NetworkPower 7001578-J000REV2Y (12V, 55A). Od zewnątrz zbiornik wraz z ogniwami Peltiera zaizolowany został przy pomocy folii termoizolacyjnej Alufox o grubości 1 cm oraz dedykowanej obudowy wydrukowanej na drukarce 3D z materiału PET-G. Do regulacji temperatury został zastosowany sterownik Mixxer 00007 XH-W3001. Dodatkowo termostat zawiera drugi zbiornik czynnika obiegowego, również wyposażony w 8 ogniw Peltiera, który w przypadku długich pomiarów może stanowić bufor temperaturowy czynnika obiegowego. W obydwu zbiornikach znajdują się pompy zanurzeniowe Comet 1300.01.00 26.4W o wydajności do 600 l/h, odpowiedzialne za obieg czynnika chłodzącego. Zastosowanie takiego sposobu termostatowania komory pomiarowej miało na celu zapewnienie aerostatycznych warunków w komorze w trakcie pomiaru, gdyż ewentualny dynamiczny ruch powietrza w komorze mógłby powodować wywarcie dodatkowego ciśnienia dynamicznego na próbkę i zaburzyć tym samym wyniki kalibracji ciśnieniowej.

Rys. 31. Fotografia dedykowanego termostatu do układu CTM.

5.3.4. Aparatura do kalibracji temperaturowej i badania fotostabilności

Do kalibracji temperaturowej oraz badań fotostabilności sensorów luminescencyjnych wykorzystano aparaturę do pomiarów techniką Fluorescent Probe Technique (FPT) znajdującą się na stanie Laboratorium Fotochemii Stosowanej Politechniki Krakowskiej, szczegółowo opisaną w literaturze [71]. Fotografię układu do pomiarów techniką FPT przedstawiono na rysunku 32. Aparatura ta wyposażona jest w bardzo dokładny system termostatujący próbkę w komorze

pomiarowej z dokładnością do 0,01°C co umożliwia wykonanie dokładnej kalibracji temperaturowej oraz badań kinetycznych procesu fotolizy analizowanych sensorów luminescencyjnych.



Rys. 32. Fotografia stanowiska do pomiarów spektroskopowych: 1 - termostat (Thorlabs, Inc. U.S.), 2 – moduł Peltiera z radiatorem, 3 – komora pomiarowa, 4 – zasilacz diody UV-LED, 5 – spektrometr światłowodowy (StellarNet, Inc. U.S.), 6 - urządzenie do akwizycji danych, 7 – dioda UV-LED.

5.3.5. Konstrukcja luminescencyjnego skanera z funkcją pomiaru grubości oraz siły nacisku na powierzchnię

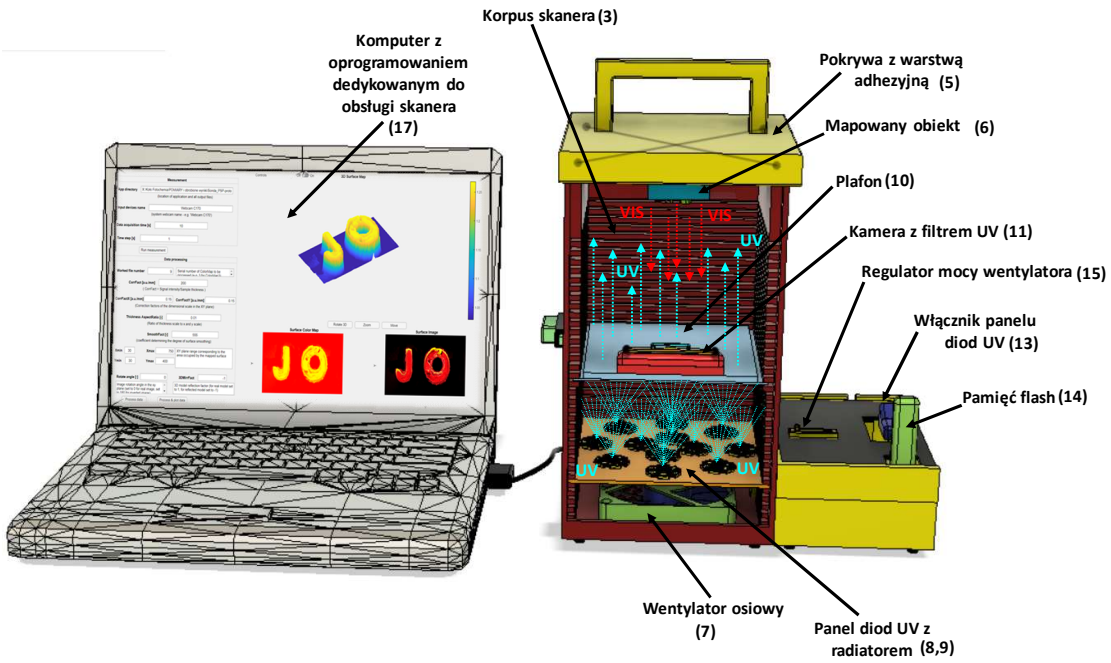
W ramach pracy doktorskiej zaprojektowałem, skonstruowałem i przetestowałem specjalny skaner umożliwiający mapowanie grubości znakowanych luminescencyjnie obiektów (np. wydruków 3D z żywic fotoutwardzalnych), jak również pozwalający na mapowanie nacisku ciał stałych oraz płynów na modelowe powierzchnie płaski pokryte opracowanymi powłokami SQ-PSP. Skaner ten, jak również sam sposób mapowania nacisku ciał stałych i płynów na powierzchnie przy użyciu systemów SQ-PSP stały się przedmiotem dwóch zgłoszeń patentowych o numerach P.426019 i P.444702. Na jedno z tych rozwiązań został już udzielony patent (nr. prawa wyłącznego: Pat.236486). Fotografię, wizualizację 3D i rysunki techniczne układu pomiarowego skanera przedstawiono na rysunkach 33, 34 i 35.

Układ pomiarowy skanera składa się z dwóch urządzeń:

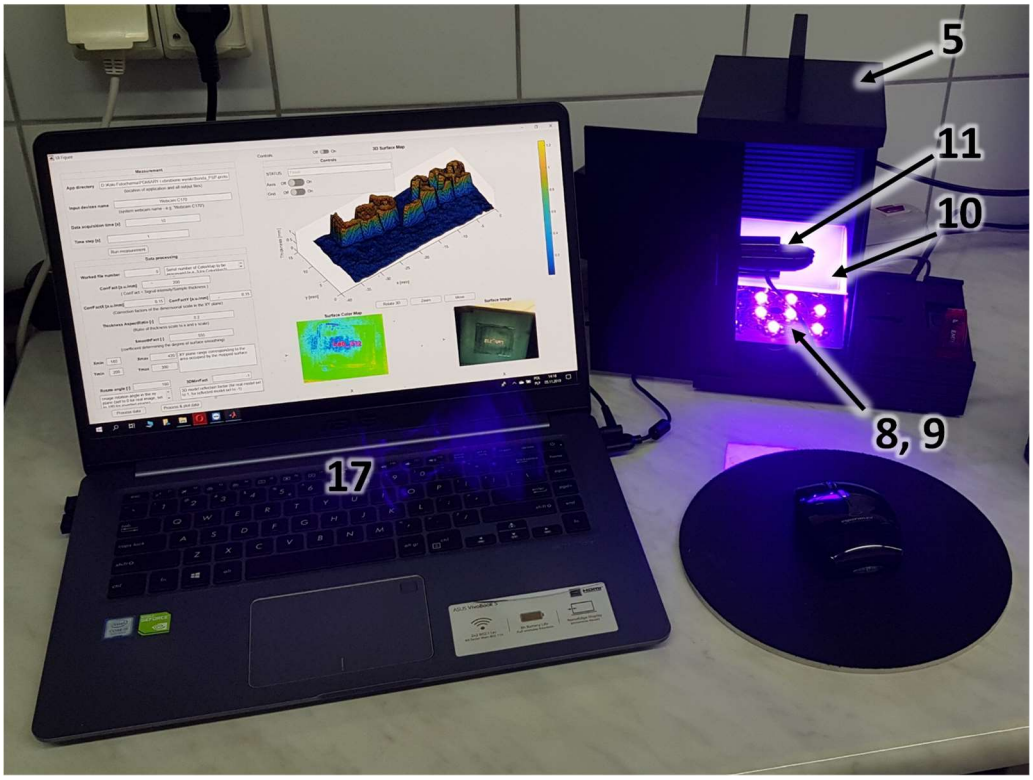
- luminescencyjnego skanera z panelem sterującym,
- urządzenia do akwizycji danych i sterowania skanerem wraz z odpowiednim oprogramowaniem.

Do głównych elementów budowy skanera należy panel diod UV z radiatorem (8,9), kamera CCD z filtrem UV (11) oraz plafon (10), razem stanowiące układ optyczny skanera, którego schemat ułożenia zaprezentowano na rysunku 36. Panel diod UV (8) składa się z 12 diod UV o mocy 3 W i długości fali 365 nm lub 395 nm (panel diod ma budowę modułową i można go wymieniać w celu dopasowania źródła światła do charakterystyki absorpcji stosowanego sensora luminescencyjnego). Panel ten wraz z wydrukowanym na drukarce 3D plafonem (10) jest odpowiedzialny za zapewnienie równomiernego oświetlenia powierzchni skanowanego obiektu. Kamera CCD (11) o rozdzielczości

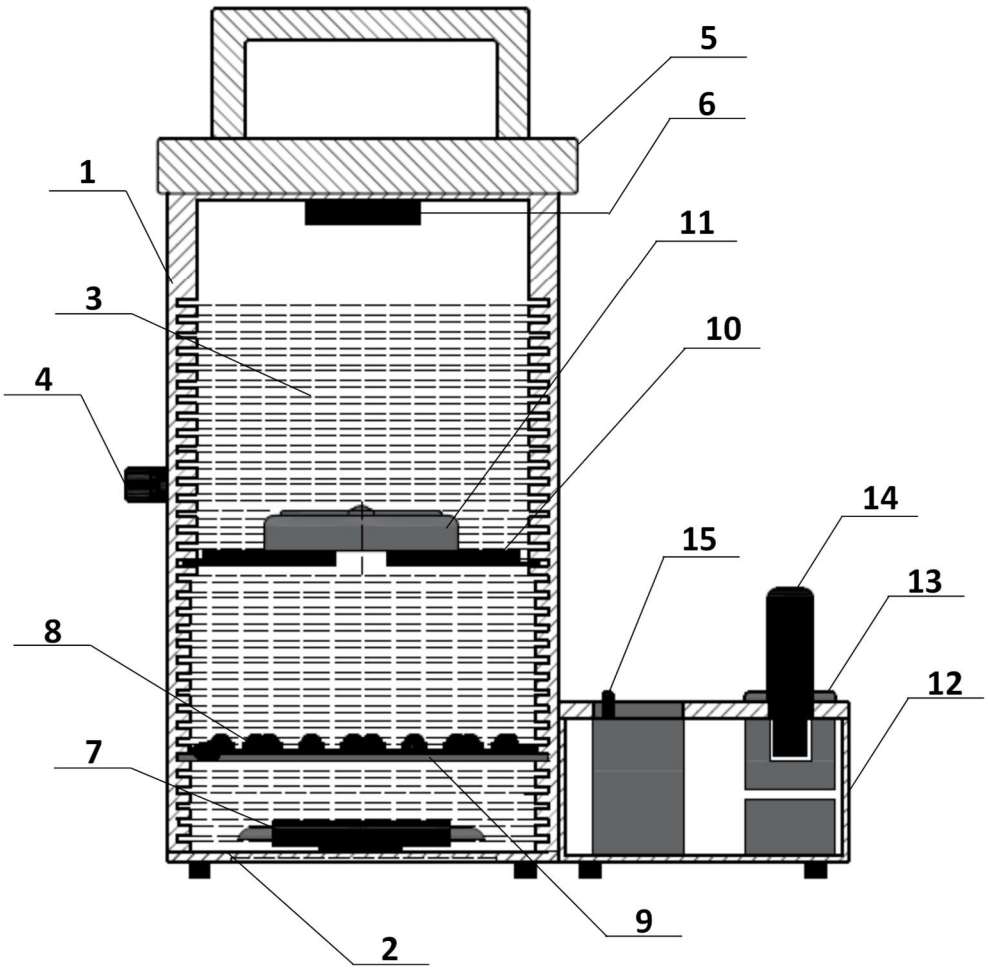
2 Mpx, nachylona do powierzchni plafonu pod katem 30°, jest odpowiedzialna za rejestrowanie obrazu luminescencji badanego obiektu. Kamera została wyposażona w odpowiednio przycięty filtr krawędziowy 450 nm (OD 2.0 Longpass Filter, EDMUND OPTICS), którego zadaniem jest odcinanie promieniowania UV, tak aby obraz rejestrowany przez kamerę zawierał jedynie światło luminescencji obiektu z zakresu widzialnego. Bezpośrednio pod radiatorem panelu diod (9) znajduje się wentylator osiowy (7) odpowiedzialny za chłodzenie całego układu, którego moc można regulować przy pomocy odpowiedniego regulatora na panelu sterującym (15). Od wewnętrznej strony korpusu skanera (1) na całej jego wysokości znajdują się rowki montażowe (3), które pozwalają na swobodą regulację odległości plafonu (1) oraz panelu diod z radiatorem (8,9) od badanego obiektu, jak również wzajemnej odległości między tymi dwoma elementami skanera. W ten sposób możliwa jest regulacja intensywności oświetlenia badanego obiektu światłem UV oraz możliwe jest takie ustawienie układu optycznego, aby równomiernie oświetlał badany obiekt. W zależności od przyjętej konfiguracji pomiarowej skaner jest przykryty od góry pokrywą z warstwą adhezyjną (5) (konfiguracja 1 – rys. 33, 34, 35) lub płytką pomiarową pokrytą powłoką SQ-PSP (konfiguracja 2 – rys. 38). W pierwszej konfiguracji skaner może zostać zastosowany do mapowania grubości znakowanego luminescencyjnie obiektu (np. wydruku 3D z żywicy fotoutwardzalnej), a w drugiej konfiguracji skaner wraz z odpowiednią powłoką SQ-PSP może zostać użyty do mapowania nacisku ciał stałych na powierzchnię płaską, którą stanowi powierzchnia płytki pomiarowej pokryta powłoką SQ-PSP. Ponadto, w ramach pracy doktorskiej opracowałem (z zastosowaniem języka MatLab) program umożliwiający obsługę skanera z poziomu komputera, jak również pozwalający na prostą obróbkę generowanych przez skaner modeli 3D (map grubości próbki lub siły nacisku na powierzchnię). Zrzut ekranu okna tego programu przedstawiłem na rysunku 37.



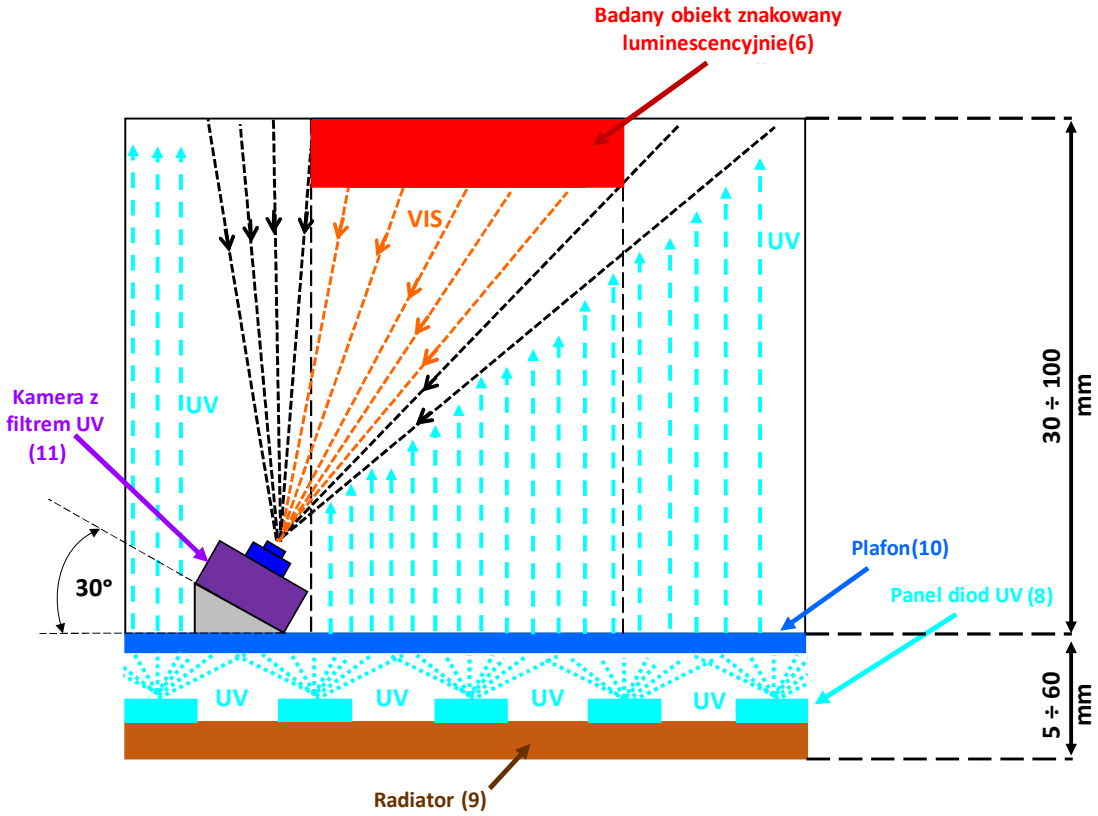
Rys. 33. Wizualizacja 3D stanowiska pomiarowego złożonego z luminescencyjnego skanera oraz komputera z odpowiednim programem w konfiguracji pozwalającej na mapowanie grubości znakowanych luminescencyjnie obiektów 3D.



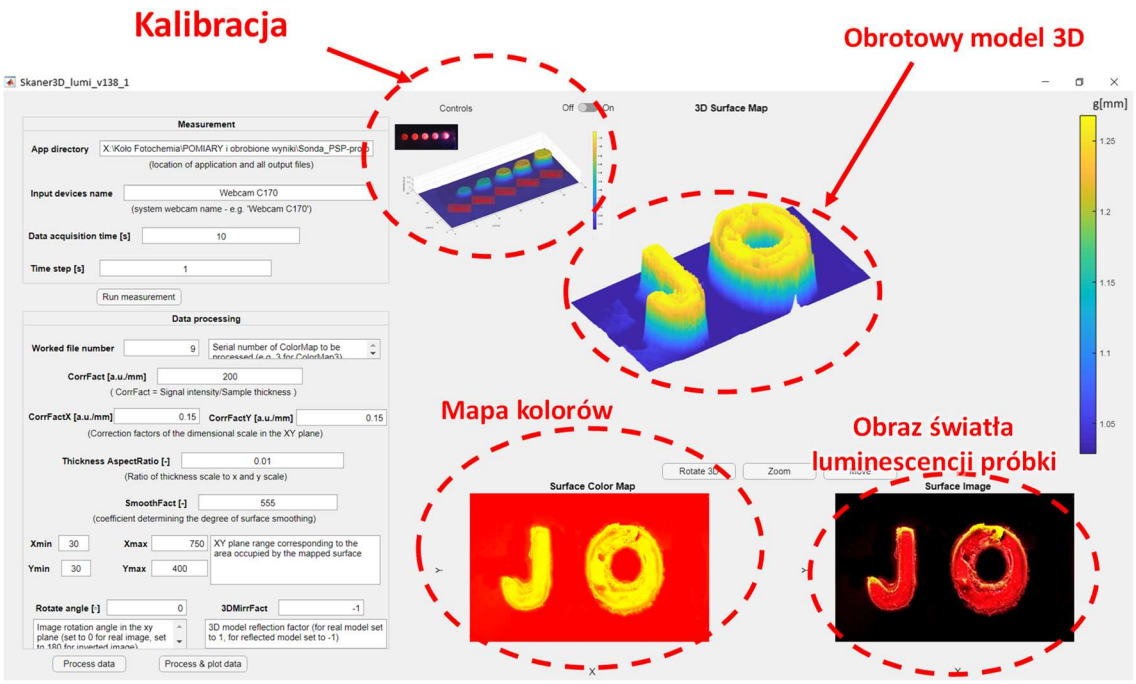
Rys. 34. Fotografia stanowiska pomiarowego złożonego z luminescencyjnego skanera oraz komputera z odpowiednim programem w konfiguracji pozwalającej na mapowanie grubości znakowanych luminescencyjnie obiektów 3D (5 – pokrywa z warstwą adhezyjną, 11 - kamera z filtrem UV, 10 - plafon, 8 – panel diod UV, 9 - radiator).



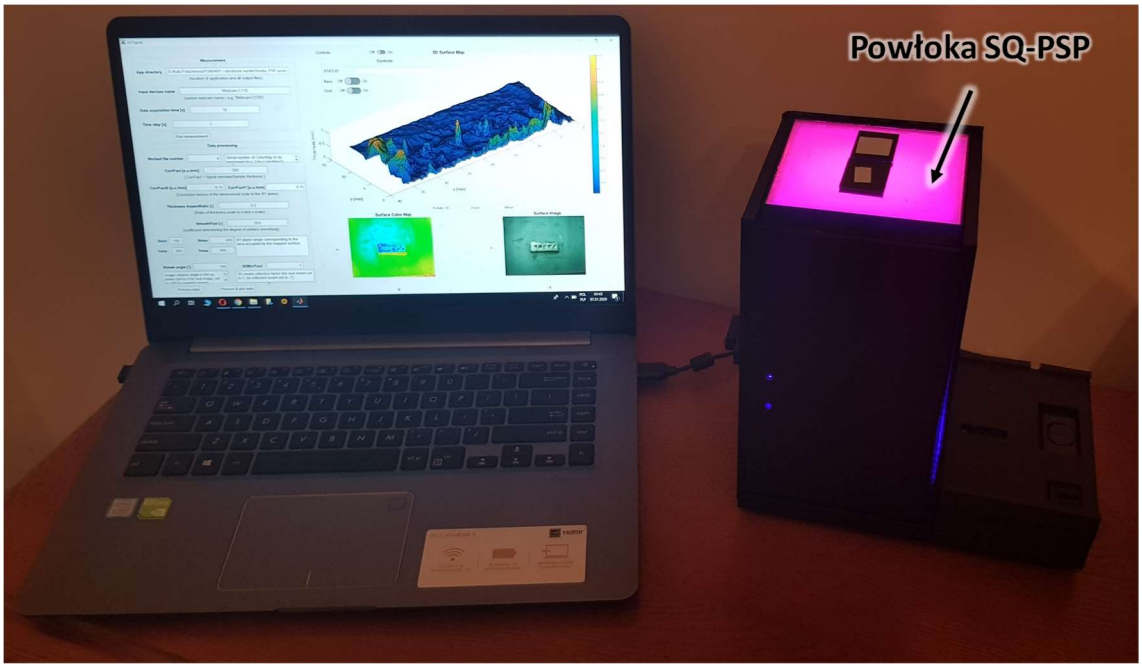
Rys. 35. Rysunek techniczny przekroju luminescencyjnego skanera w konfiguracji pozwalającej na mapowanie grubości znakowanych luminescencyjnie obiektów 3D (1 – korpus komory pomiarowej, 2-dno komory pomiarowej, 3 – rowki nastawcze, 4 – drzwi boczne z blokadą, 5 – pokrywa, 6-mapowany obiekt, 7-wentylator osiowy, 8-panel diod UV, 9-radiator, 10-plafon, 11-kamera, 12-panel sterowania, 13-włącznik oświetlenia UV, 14-nosnik pamięci flash z oprogramowaniem do obsługi kamery, 15-regulator mocy wentylatora) .



Rys. 36. Wizualizacja sposobu wzajemnego ułożenia elementów optycznych luminescencyjnego skanera .



Rys. 37. Zrzut ekranu okna programu do obsługi luminescencyjnego skanera .

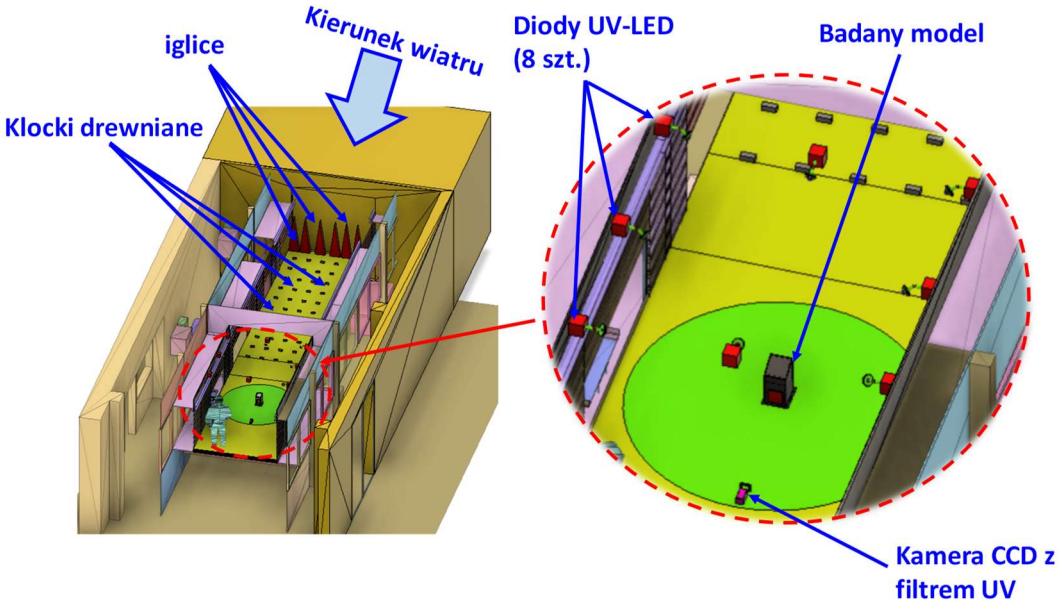


Rys. 38. Fotografia stanowiska pomiarowego złożonego z luminescencyjnego skanera oraz komputera z odpowiednim programem w konfiguracji pozwalającej na mapowanie rozkładu ciśnienia wywieranego przez płyny oraz ciała stałe na powierzchnie płaską pokrytą powłoką SQ-PSP znakowaną kompleksem europu $Eu(NTTA)_3(Phen)$.

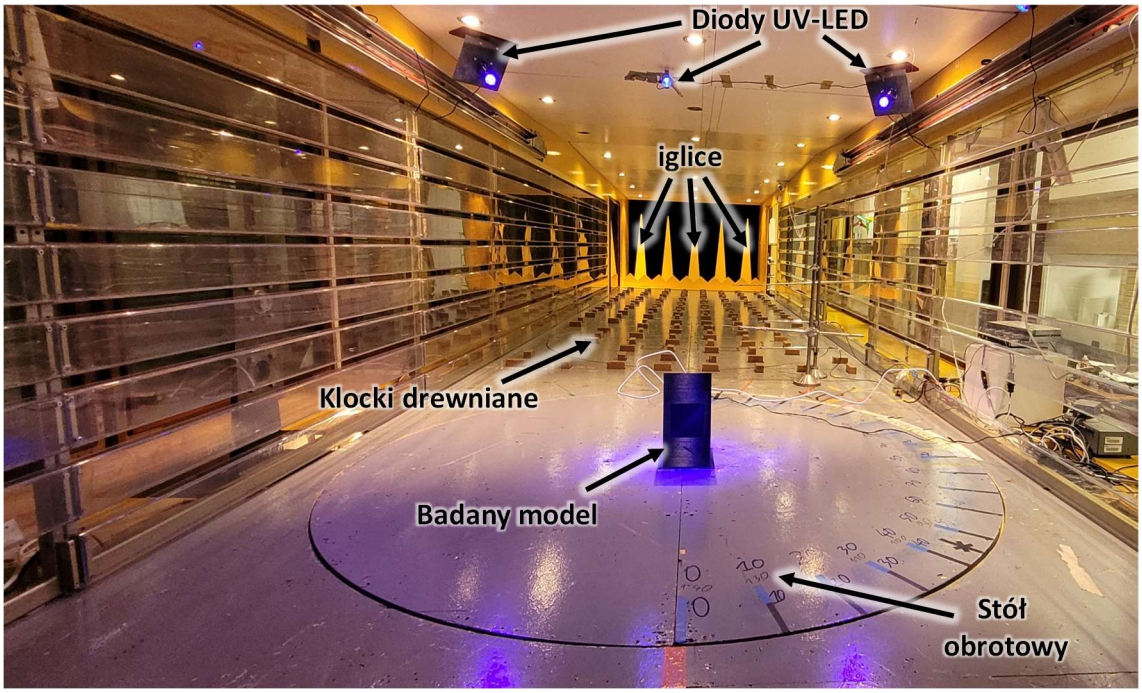
5.3.6. Konstrukcja przystawki UV-PSP do tunelu aerodynamicznego

Przystawka UV-PSP do tunelu aerodynamicznego składa się z dwóch głównych elementów: oświetlenia UV oraz kamery CCD wraz z filtrem UV. Oświetlenie UV stanowi 8 diod UV-LED 365 nm o mocy 10 W, rozmieszczonych koncentrycznie wokół stołu obrotowego o średnicy 2 m i kacie obrotu 180°, z dodatkową możliwością regulacji ich nachylenia tak, aby równomiernie oświetlały badany model z zamontowaną płytką pomiarową SQ-PSP pod każdym kątem. Jako kamerę CCD wykorzystano 12-bitową, monochromatyczną kamerę Manta AllienVision Mg235B PoE. Jako najlepszy filtr UV wybrano filtr krawędziowy 450 nm (OD 2.0 Longpass Filter, EDMUND OPTICS). Kamera oraz filtr w trakcie pomiarów zostały zamontowane w kierunku normalnym do badanej powierzchni płytki pomiarowej, na stole obrotowym, pośrodku którego zamontowany był badany model. Dodatkowo przed stołem obrotowym, na wysokości, na której znajdowała się badana płytka pomiarowa zamontowano układ do pomiaru ciśnienia referencyjnego w formie rurki Prandtla pozwalającej na wyznaczenie referencyjnego ciśnienia różnicowego (dynamicznego) poprzez pomiar ciśnienia całkowitego oraz ciśnienia statycznego. Tak zbudowana przystawka była umieszczona w przestrzeni pomiarowej tunelu aerodynamicznego o obiegu mieszanym, znajdującego się w Laboratorium Inżynierii Wiatrowej Politechniki Krakowskiej, przy czym należy zaznaczyć iż w trakcie pomiarów opisanych w niniejszej pracy tunel pracował w obiegu zamkniętym. Podstawowe wymiary geometryczne przestrzeni pomiarowej to: szerokość – 2,20 m; wysokość – od 1,40 m na początku do 1,60 m na końcu przestrzeni pomiarowej; długość – 10 m. Formowanie profilu prędkości

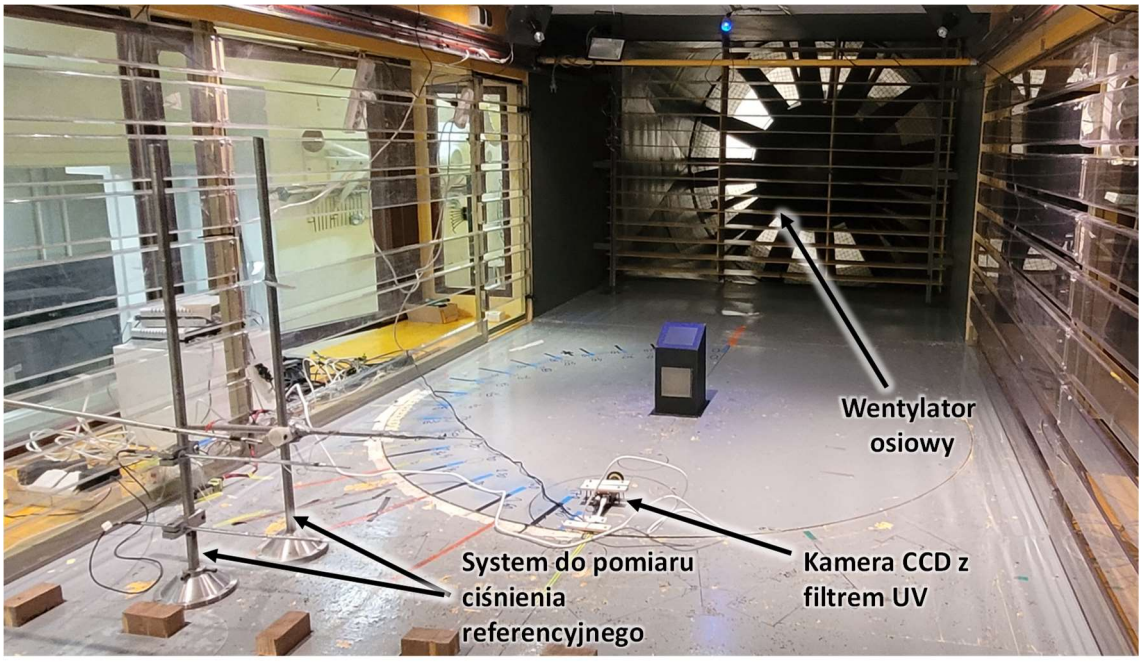
średniej wiatru i turbulencji atmosferycznej odbywa się w pierwszej części przestrzeni pomiarowej, na długości ponad 6 m, przy pomocy odpowiednich siatek turbulizacyjnych, barier, iglic i klocków o odpowiedniej geometrii i rozstawie oraz regulowanej mechanicznie wysokości. W przestrzeni pomiarowej można wydzielić cztery charakterystyczne segmenty o długości 2,50 m każdy. Segment pierwszy ma ściany boczne pełne (z oknami) w rozstawie 2,20 m. Pozostałe segmenty mają ściany boczne ażurowe (z poziomymi regulowanymi szczelinami w celu zmniejszenia tzw. efektu blokowania przepływu) w rozstawie 2,20 m i ściany boczne pełne (z oknami) w rozstawie 3,40 m [38] (www.windlab.pl). Wizualizację 3D oraz fotografie takiej przystawki przedstawiłem na rysunkach 39 - 42.



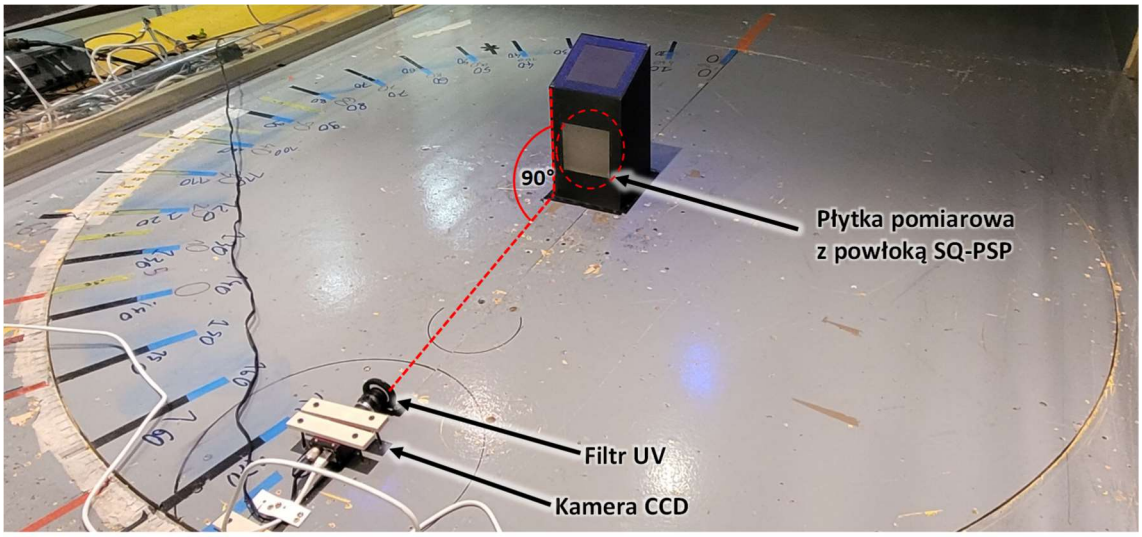
Rys. 39. Wizualizacja 3D przystawki UV-PSP w przestrzeni pomiarowej tunelu aerodynamicznego.



Rys. 40. Fotografia przystawki UV-PSP w przestrzeni pomiarowej tunelu aerodynamicznego w kierunku przeciwnym do kierunku przepływu powietrza w tunelu.



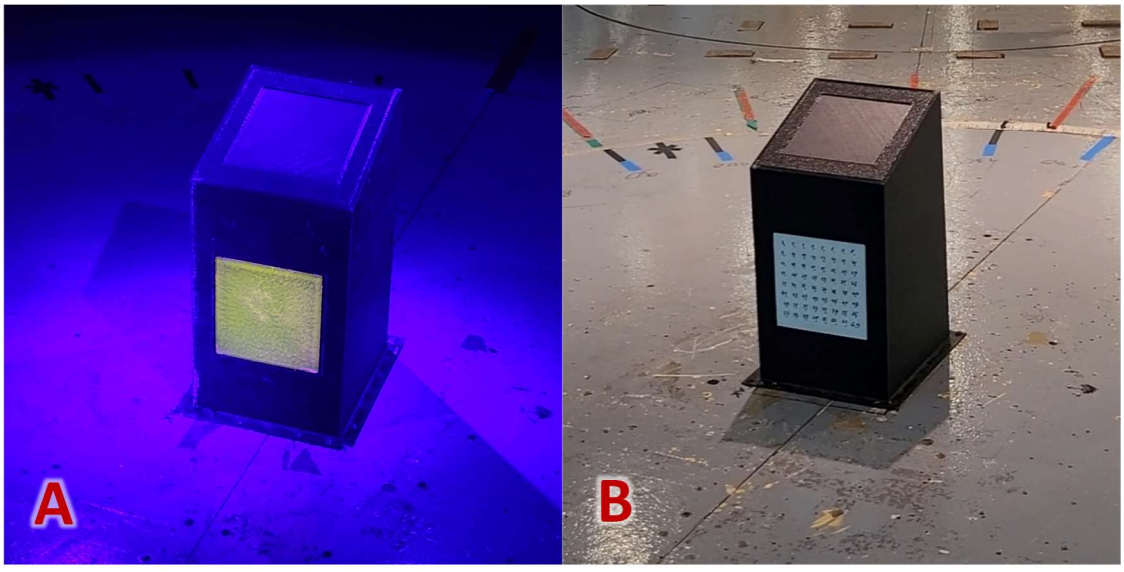
Rys. 41. Fotografia przystawki UV-PSP w przestrzeni pomiarowej tunelu aerodynamicznego w kierunku przepływu powietrza w tunelu.



Rys. 42. Fotografia położenia kamery względem badanej ściany modelu budynku wysokościowego w tunelu aerodynamicznym.

5.3.7. Aparatura do mapowania rozkładu ciśnienia przy użyciu techniki punktowych czujników ciśnienia

Układ pomiarowy do mapowania rozkładu ciśnienia na powierzchni płytki pomiarowej przy użyciu punktowych czujników ciśnienia miał postać analogiczną do układu wykorzystującego technologię PSP, z tą różnicą że nie zawierał on oświetlenia UV oraz kamery CCD, a zamiast tego zawierał wielokanałowy skaner ciśnień podpięty przy pomocy silikonowych przewodów ciśnieniowych do 64 rurek ciśnieniowych zamontowanych na powierzchni płytki pomiarowej.



Rys. 43. Fotografia modelu budynku wysokościowego w tunelu aerodynamicznym LIW-PK z zamontowaną płytką pomiarową z systemem SQ-PSP (A) oraz z systemem punktowych czujników ciśnienia (B).

5.4. Metodologia badań

5.4.1. Metodologia pomiarów widm absorbancji i luminescencji

W pierwszej kolejności zarejestrowano widma absorpcyjne związków analizowanych do roli sensorów luminescencyjnych w acetonitrylu. Następnie, na podstawie widm absorpcyjnych dobrano długość fali źródła światła wzbudzenia (diody UV-LED) do pomiarów luminescencji tych związków w systemach SQ-PSP.

5.4.2. Metodologia kalibracji ciśnieniowej w trybie VTM

W celu usprawnienia procedury pomiarowej, pomiary kalibracji ciśnieniowej w trybie VTM wykonano w trybie pół-automatycznym z zastosowaniem zmodyfikowanego programu do pomiarów w trybie CTM, w formie skryptu w programie MatLab2018a. Procedura pomiarowa wyglądała następująco. Po zadaniu w skrypcie parametrów początkowych takich jak nazwa próbki, macierz obciążeń, czas nabywania danych oraz czas oświetlania próbki podczas pojedynczego pomiaru, poprzez uruchomienie skryptu rozpoczynano serię pomiarów kalibracyjnych. W trakcie serii pomiarowej najpierw układ mierzył widmo luminescencji próbki bez obciążenia, następnie wyświetlał komunikat iż należy przyłożyć pierwsze zadane w macierzy obciążenie (które zawsze było równe 4,85 g, co odpowiadało masie szkiełka mikroskopowego pomalowanego czarną farbą). Po przyłożeniu obciążenia i kliknięciu odpowiedniej komendy w programie wykonywany był kolejny pomiar widma luminescencji próbki, a następnie znów wyświetlany był komunikat iż należy przyłożyć kolejne obciążenie. Cykl ten powtarzał się aż do przyłożenia ostatniego obciążenia zdefiniowanego w macierzy obciążeń w zadanych parametrach początkowych. Na koniec program eksportował wszystkie zmierzone widma luminescencji do programu Microsoft Excel. Należy zaznaczyć, iż oświetlenie UV próbki było załączane i wyłączane przez program odpowiednio 1 sekundę przed oraz 1 sekundę po pomiarze widma luminescencji. Do wywierania obciążenia na badaną próbkę w zakresie nadciśnień do 15 hPa zastosowano odważniki wagi analitycznej o wartościach 0,5g, 1g, 2g, 5g, 10g, 20g oraz ich kombinacje, które były umieszczane bezpośrednio na szkiełku mikroskopowym przykrywającym próbkę.

5.4.3. Metodologia kalibracji ciśnieniowej w trybie CTM

Kalibracja ciśnienia w tym układzie odbywa się w sposób automatyczny. Najpierw próbka jest umieszczana w komorze pomiarowej przystawki ciśnieniowej CTM w sposób analogiczny jak w przypadku pomiaru w trybie VTM (rys. 26, część A). Fragment próbki, którego charakterystyka emisyjna jest rejestrowana przez spektrometr ma przekrój koła o średnicy 2 mm i znajduje się pośrodku próbki o przekroju kołowym i średnicy równej 15 mm. Próbka w komorze może być umieszczana między dwoma szkiełkami mikroskopowymi lub może być jedynie położona na jednym

szkiełku, nie będąc przykryta od góry. W zależności od obecności szkiełka górnego lub jego braku można wyróżnić dwa tryby prowadzenia pomiaru. Tryb, podczas którego górne szkiełko jest obecne, nazwałem **CTM-SQ**. Natomiast w przypadku braku górnego szkiełka, tryb ten nazwałem **CTM-SQOQ**.

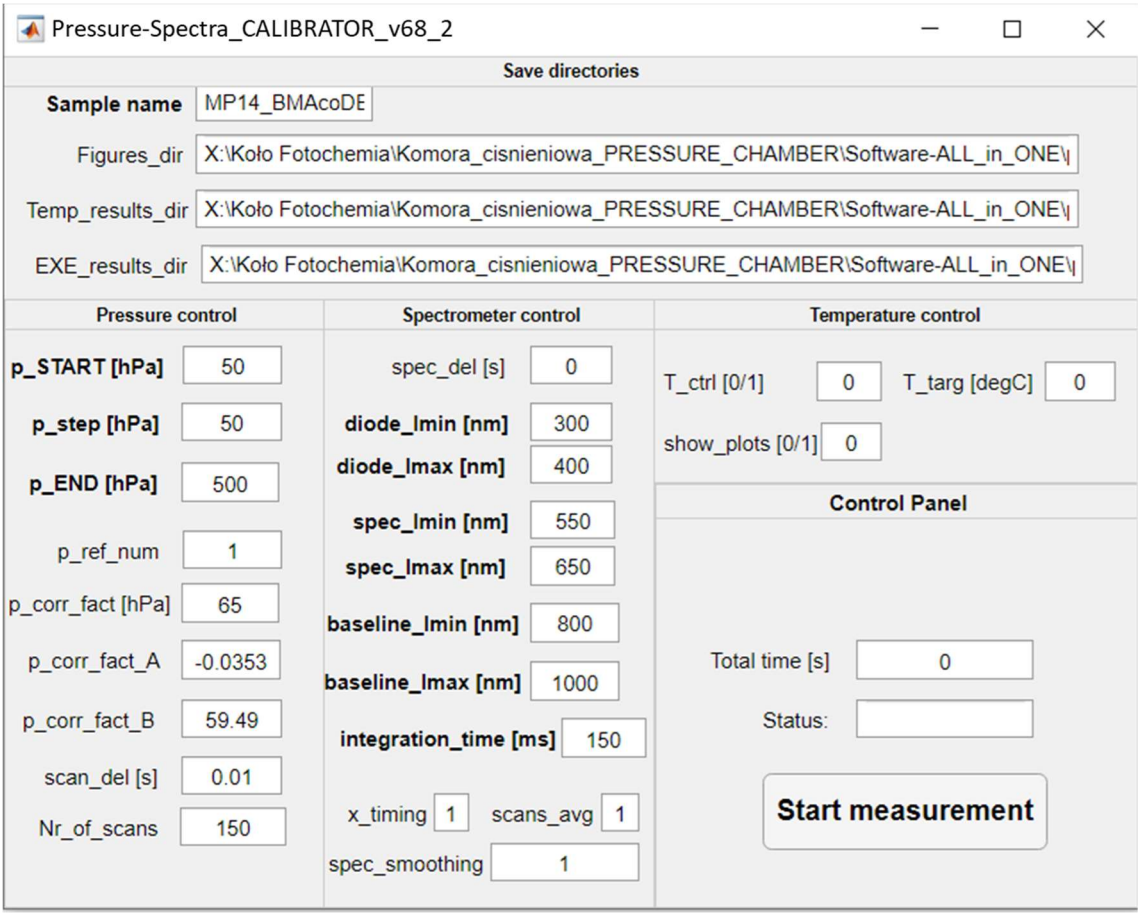
W pierwszym przypadku (**tryb CTM-SQ**), ponieważ średnica próbki jest znacznie większa od średnicy wycinka próbki, z którego zbierane są dane, przyjąłem że gdy badana próbka z obu stron przykryta jest szkiełkiem mikroskopowym, wówczas tlen z powietrza nie ma bezpośredniego kontaktu z fragmentem próbki, którego charakterystyka spektroskopowa jest rejestrowana przy pomocy spektrometru. Można bowiem założyć, iż droga dyfuzji dla tlenu jest zbyt długa (ok. 6,5 mm) aby w czasie pojedynczej serii pomiarowej trwającej maksymalnie do 30 minut i w rozważanym zakresie ciśnień (ciśnienie różnicowe od -0,5 bar do +0,5 bar względem ciśnienia atmosferycznego) tlen mógł przedyfundować do środkowej części próbki z której zbierana jest charakterystyka emisyjna próbki. Podążając za tym założeniem można przyjąć iż w trybie CTM-SQ zmiana charakterystyki emisyjnej próbki nie jest spowodowana zjawiskiem tlenowego wygaszania luminescencji, nawet jeżeli w innych warunkach analizowany sensor podlega takiemu zjawisku. Hipotezę tą potwierdziłem prowadząc pomiary kalibracji ciśnieniowej dla sensora luminescencyjnego czułego na zjawisko tlenowego wygaszania luminescencji (PtOEP) z zastosowaniem sprężonego powietrza oraz argonu w roli medium wywierającego ciśnienie na próbkę. Uzyskana zmiana odpowiedzi sensora przy zmianie ciśnienia (nadciśnienia) w zakresie od 0 bar do 0,5 bar była porównywalna w obydwu przypadkach.

W drugim przypadku (**tryb CTM-SQOQ**) gdy próbka nie jest przykryta górnym szkiełkiem mikroskopowym, wówczas potencjalna droga dyfuzji tlenu jest znacznie mniejsza (2,5 mm). Dodatkowo, jak wykazano w wyniku pomiarów kalibracji grubości badanych próbek, dla grubości powłoki równej 2,5 mm praktycznie dla wszystkich analizowanych systemów SQ-PSP kamera CCD, a więc zapewne i bardziej czuły przyrząd jakim jest spektrometr światłowodowy, rejestruje światło luminescencji z całego przekroju próbki. Dlatego w trybie CTM-SQOQ, jeżeli luminescencja zastosowanego sensora podlega zarówno tlenowemu jak i rozpuszczalnikowemu wygaszaniu luminescencji, wówczas zmiana charakterystyki emisyjnej próbki pod wpływem zmiany ciśnienia może wynikać z nakładania się na siebie tych efektów.

Po umieszczeniu próbki w komorze pomiarowej, w programie dedykowanym do sterowania układem pomiarowym zadawane są odpowiednie ustawienia dla danej serii pomiarów kalibracyjnych. Zrzut ekranu zawierający okno programu do obsługi stanowiska pomiarowego CTM został przedstawiony na rysunku 44. Do najważniejszych parametrów możliwych do zadania w tym programie należą: początkowe (p_START) i końcowe (p_END) ciśnienie serii pomiarowej, różnicowe ciśnienie między kolejnymi pomiarami (p_step), czas nabywania danych przez spektrometr (integration_time) oraz temperatura pomiaru (T_targ). Pomiary przy zastosowaniu tego stanowiska mogą być prowadzone dla ciśnienia różnicowego (względem ciśnienia atmosferycznego) w zakresie od -1 bar do +2 bar, przy czym dokładne wartości zadanych ciśnień przy poszczególnych punktach

pomiarowych (z dokładnością ±5%) układ utrzymuje dla zakresu ciśnień różnicowych od -0,5 bar do +0,5 bar. Taki zakres ciśnień jest wystarczający do niskociśnieniowych testów aerodynamicznych, takich jak testy konstrukcji budowlanych w tunelach aerodynamicznych.

Po zadaniu odpowiednich parametrów w programie sterującym układem, poprzez kliknięcie odpowiedniego przycisku, automatycznie zostaje rozpoczęta seria pomiarów kalibracyjnych. Należy pamiętać aby przed rozpoczęciem serii pomiarowej wytworzyć w układzie ciśnienie o co najmniej 100 hPa mniejsze od ciśnienia początkowego (gdy p_START < p_END) lub o co najmniej 100 hPa większe od ciśnienia początkowego (gdy p_START > p_END). Od tego momentu wszystkie zadania układ wykonuje automatycznie aż do zakończenia danej serii pomiarów kalibracyjnych. W pierwszej kolejności układ nagrzewa/ochładza powietrze w komorze pomiarowej do zadanej wartości temperatury pomiaru (T_targ) ±2°C. Następnie układ wykonuje pomiar ciśnienia różnicowego w komorze pomiarowej (względem ciśnienia atmosferycznego). Jeżeli ciśnienie różnicowe różni się o ponad 15% od zadanego ciśnienia początkowego, wówczas w oknie programu pojawia się komunikat błędu, a seria pomiarowa jest przerywana. Natomiast jeżeli ciśnienie panujące w układzie jest bliskie zadanej wartości startowej, wówczas rozpoczyna się seria pomiarowa. Podczas całego procesu kalibracji układ jest termostatowany. Jeżeli temperatura w komorze pomiarowej wzrośnie lub spadnie o ponad 4 stopnie względem temperatury zadanej, układ wyświetli komunikat o przekroczeniu zadanej temperatury pomiaru, ale pomiar będzie nadal kontynuowany. W trakcie pojedynczego cyklu pomiarowego układ załącza oświetlenie UV na 3 sekundy i rejestruje widmo luminescencji badanej próbki, po czym wyłącza oświetlenie UV. Następnie układ zwiększa ciśnienie o zadaną w programie wartość (p_step) i po 2 minutach od ustabilizowania się wskazań czujnika ciśnienia, znów załącza diodę UV i wykonuje pomiar widma luminescencji próbki. Cykl pomiarowy jest powtarzany aż do momentu osiągnięcia w komorze pomiarowej zadanej wartości ciśnienia końcowego (p_END). Następnie układ wyłącza oświetlenie UV, otwiera elektrozawór wylotu powietrza i eksportuje wyniki pomiarów do arkusza kalkulacyjnego programu Microsoft Excel dokonując jednocześnie wstępnej automatycznej obróbki danych pomiarowych.



Rys. 44. Zrzut ekranu z okna programu do sterowania stanowiskiem pomiarowym CTM.

5.4.4. Metodologia badania fotostabilności

Badania fotostabilności stosowanych sensorów luminescencyjnych prowadzono poprzez rejestrowanie w sposób ciągły zmiany widma luminescencji sensora luminescencyjnego w matrycy polimerowej między dwoma szkiełkami mikroskopowymi przedzielonymi przekładkami papierowymi o stałej grubości 0,08 mm i zaciśniętymi przy pomocy zacisków do papieru, podczas jej naświetlania światłem UV o długości fali 365 nm. Próbka w trakcie pomiaru znajdowała się w komorze pomiarowej ciągle termostatowanej w temperaturze 25°C.

Dodatkowo wykonano analogiczne pomiary fotostabilności dla sensorów rozpuszczonych w acetonitrylu, z tą różnicą iż w tym przypadku rejestrowano zmianę absorbancji sensorów podczas ich oświetlania światłem UV 365 nm.

5.4.5. Metodologia kalibracji temperaturowej

Pomiary kalibracji temperaturowej analizowanych sensorów luminescencyjnych miały na celu określenie odporności tych sensorów na zjawisko temperaturowego wygaszania luminescencji, czyli czułości ich charakterystyki emisyjnej na zmiany temperatury. Pomiary te prowadzono poprzez rejestrowanie widm luminescencji analizowanych sensorów w matrycy polimerowej na bazie monomeru TMPTMA w zakresie temperatur od 5°C do 60°C przy zmianie temperatury o 5°C między

kolejnymi pomiarami. Sposób umieszczenia próbki w komorze pomiarowej był analogiczny jak w przypadku pomiarów fotostabilności sensorów.

5.4.6. Metodologia kalibracji grubości oraz zasada działania luminescencyjnego skanera

Luminescencyjny skaner może być obsługiwany w dwóch następujących konfiguracjach:

Konfiguracja 1 służy do mapowania grubości znakowanych luminescencyjnie obiektów. W tym przypadku obsługa skanera rozpoczyna się od zamontowania badanego obiektu na warstwie adhezyjnej pokrywy górnej skanera. Następnie należy dostosować odległość panelu diod UV oraz plafonu, tak aby równomiernie oświetlały badany obiekt. Następnie, w programie dedykowanym do obsługi skanera należy wgrać odpowiednia krzywą kalibracyjną dla stosowanego do znakowania badanego obiektu sensora luminescencyjnego oraz ustawić parametry dla procesu skanowania, do których należą m.in.: czas nabywania danych pojedynczego skanu, ilość skanów, interwał czasowy pomiędzy skanami, wymiary analizowanej próbki w płaszczyźnie poziomej oraz współczynnik wygładzenia/uśrednienia przestrzennego. Następnie, przy pomocy przycisku „process_data" należy rozpocząć proces skanowania. Po zakończeniu skanowania i automatycznej obróbce wyników program eksportuje wyniki w postaci mapy kolorów oraz generuje trójwymiarowy model badanego obiektu. Skaner w tym trybie może zostać również zastosowany do sporządzenia krzywych kalibracyjnych dla danego sensora, poprzez wykonanie skanów dla próbek o znanej grubości.

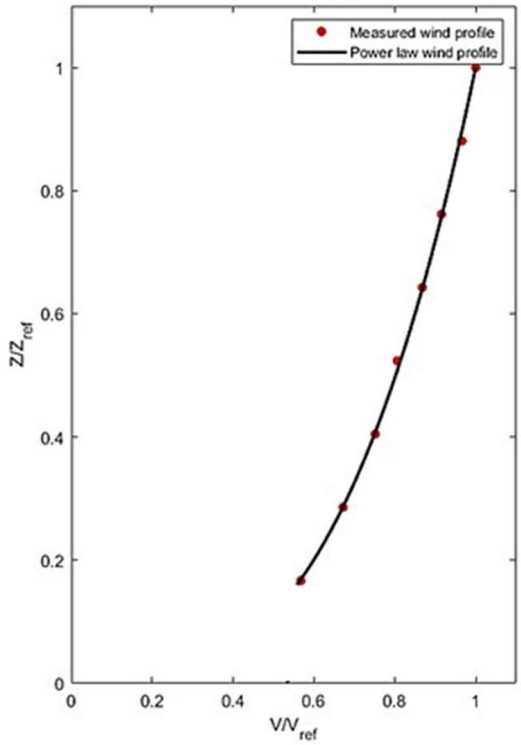
Takie pomiary kalibracyjne grubości próbki zostały wykonane dla wybranych sensorów luminescencyjnych i miały na celu wyznaczenie zależności intensywności luminescencji od grubości powłoki SQ-PSP. Pomiary polegały na pomiarze średniej intensywności luminescencji cylindrycznych wycinków powłoki PSP o średnicy 2 mm każdy i różnej grubości z zakresu od 0,5 mm do 5 mm) przy stałej intensywności oświetlenia UV. Intensywność luminescencji każdej próbki była rejestrowana przy pomocy kamery CCD stanowiącej element budowy skanera, która była ustawiona w kierunku normalnym do powierzchni próbki, aby uniknąć ewentualnego wpływu kąta pochylenia kamery na wyniki pomiarów kalibracyjnych. Intensywność luminescencji każdej próbki wyznaczono jako średnią intensywność światła emitowanego przez próbkę w polu widzenia kamery. Przykładowe modele 3D wygenerowane w wyniku pomiarów kalibracyjnych z zastosowaniem luminescencyjnego skanera przedstawiono na rysunku 63.

Konfiguracja 2 skanera jest dedykowana do mapowania nacisku ciał stałych lub płynów na powierzchnie płaskie. W tym przypadku należy ściągnąć górną pokrywę skanera i w pierwszym od góry rowku montażowym zamontować płytkę pomiarową pokrytą powłoką SQ-PSP. Następnie należy załadować do programu krzywą kalibracyjną dla zastosowanego systemu SQ-PSP, w postaci zależności intensywności luminescencji tego systemu od ciśnienia. Pomiar przebiega analogicznie jak w przypadku konfiguracji 1 z tą różnicą, iż zamiast zamontowanego na pokrywie skanera obiektu, na powierzchnię płytki pomiarowej wywiera się nacisk, którego rozkład na tej powierzchni chcemy

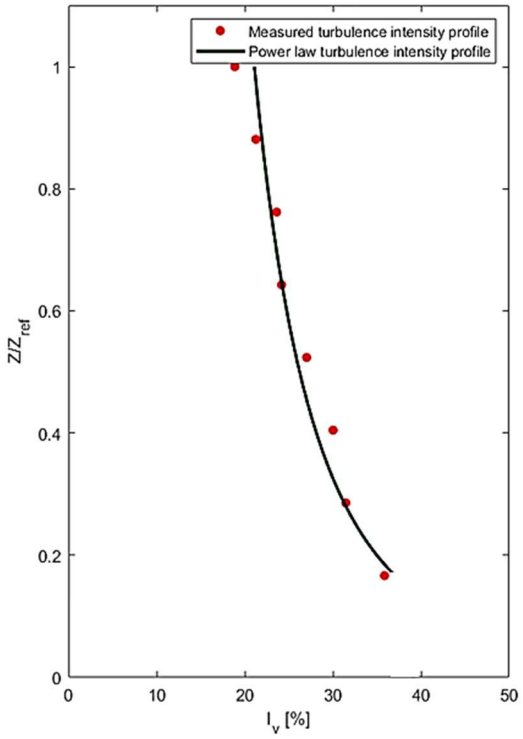
wyznaczyć. Można to zrobić na przykład naciskając na powierzchnię płytki pomiarowej przy pomocy dłoni (w przypadku mapowania siły nacisku dłoni ludzkiej) lub przy pomocy innego obiektu, którego nacisk chcemy zbadać. W przypadku zastosowania powłok SQ-PSP o wysokiej transparentności możliwe jest rejestrowanie przez kamerę także światła odbitego od powierzchni skanowanego obiektu (którego nacisk badamy), co może zakłócać pomiar. Dlatego, w szczególności w przypadku mapowania nacisku wielokolorowych obiektów, rekomenduje się aby nacisk na powierzchnię powłoki SQ-PSP nie był wywierany bezpośrednio lecz poprzez czarną folię *stretch* przykrywającą od góry powierzchnie powłoki SQ-PSP. Po zakończeniu skanowania program wyświetla analogiczną jak w konfiguracji 1 mapę kolorów oraz model 3D, z tą różnicą, iż na osi pionowej pokazane jest ciśnienie wywierane na powierzchnię SQ-PSP w danym punkcie. Mapowanie nacisku płynów na badaną powierzchnie może przebiegać w sposób analogiczny, przy czym zamiast przyciskać badany obiekt do powłoki PSP, nacisk na tą powłokę może być wywierany poprzez słup cieczy lub na skutek oddziaływania ciśnienia dynamicznego wywołanego przepływem płynu. Krzywą kalibracyjną w postaci zależności intensywności luminescencji powłoki SQ-PSP od ciśnienia, potrzebną do zastosowania skanera w konfiguracji 2, wyznaczyć można dokonując pomiarów kalibracyjnych z zastosowaniem skonstruowanego skanera dla danej powłoki SQ-PSP, poprzez zarejestrowanie zmiany intensywności luminescencji tej powłoki pod wpływem nacisku wywieranego przez odważniki analityczne. Takie pomiary kalibracyjne wykonano dla stosowanych powłok SQ-PSP, dla zakresu ciśnień od 0,4 kPa do 7,2 kPa. Zastosowano do tego celu odważniki wagi analitycznej szalkowej o masach 10 g, 20 g, 50 g, 100 g, 200 g, oraz 500 g. Dodatkowo ze względu na różne wymiary odważników, w celu zachowania stałego pola powierzchni bezpośrednio stykającego się z powłoką, w trakcie pomiarów kalibracyjnych odważniki były umieszczane na cylindrycznej aluminiowej podstawce o średnicy 30 mm, znajdującej się bezpośrednio na powierzchni powłoki SQ-PSP.

5.4.7. Metodologia testów aerodynamicznych przy użyciu techniki PSP

Przed przystąpieniem do właściwych pomiarów aerodynamicznych, najpierw zarejestrowano profil wiatru oraz profil intensywności turbulencji dla tunelu aerodynamicznego z zamontowaną przystawką UV-PSP. Wyznaczone profile przedstawiono na rysunkach 45 i 46.

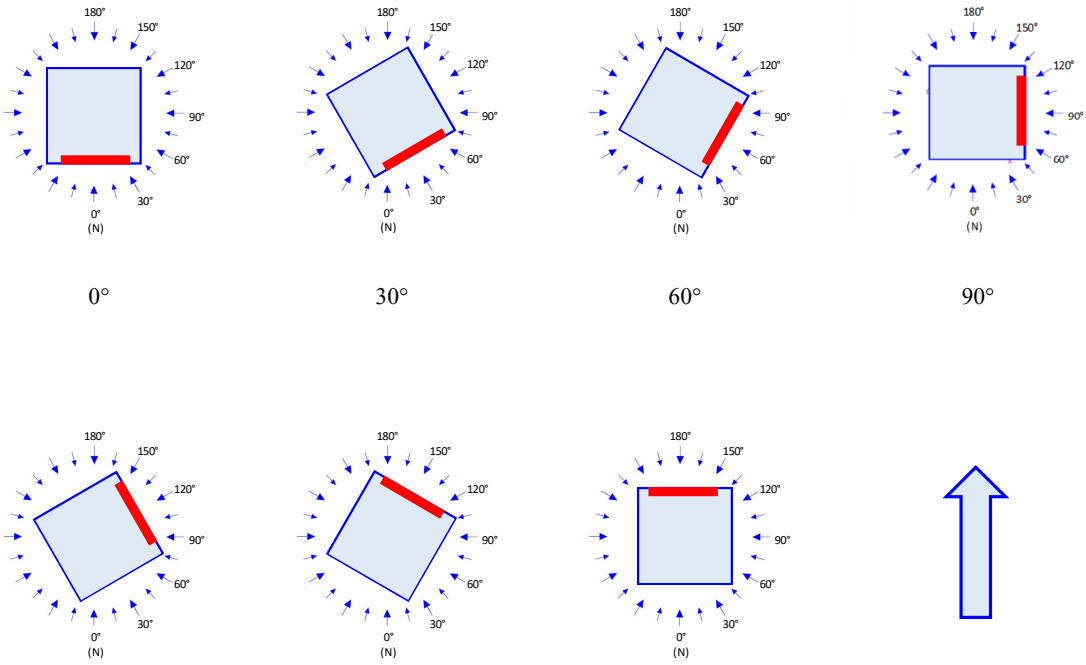


Rys. 45. Profil średniej prędkości wiatru.



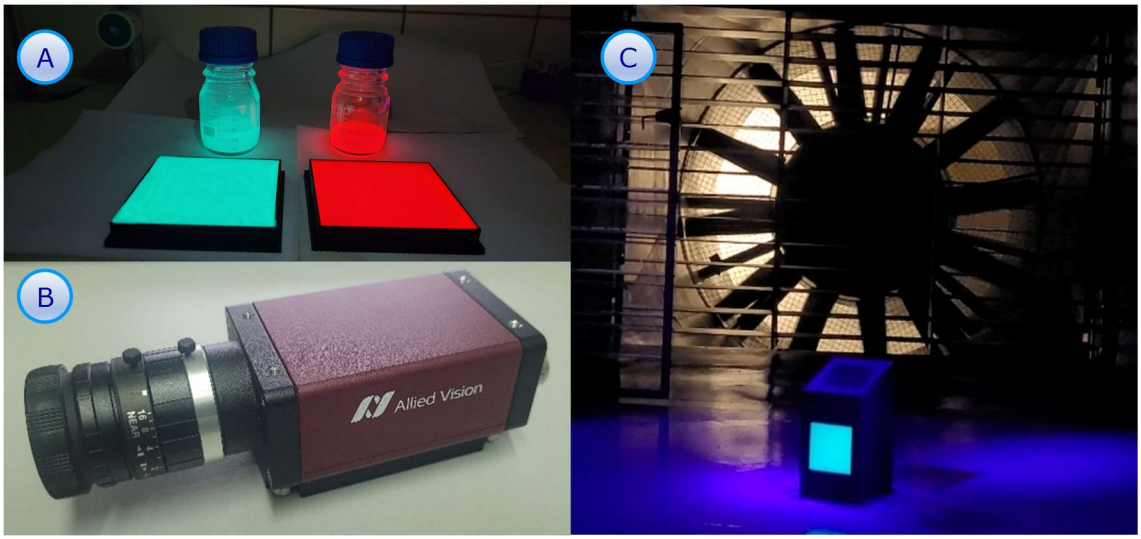
Rys. 46. Profil intensywności turbulencji.

Następnie przystąpiono do właściwych pomiarów, polegających na mapowaniu rozkładu ciśnienia na powierzchni płytki pomiarowej SQ-PSP zamontowanej na ścianie bocznej modelu budynku wysokościowego w tunelu aerodynamicznym. W tym celu, przy pomocy kamery CCD rejestrowano obraz płytki pomiarowej dla różnych kątów nachylenia ściany bocznej budynku, na której zamontowana była płytka, do kierunku wiatru w zakresie od 0° do 180°. Sposób ustawienia modelu do kierunku wiatru przedstawiono na rysunku 47. Należy zaznaczyć, iż dla każdego kąta nachylenia do kierunku wiatru najpierw zarejestrowano obraz płytki przy braku przepływu wiatru w tunelu, który stanowił pomiar tła, a następnie dla prędkości wiatru równej 18 m/s. Finalny wynik pomiaru, czyli mapę rozkładu intensywności światła luminescencji emitowanego z powierzchni powłoki wyznaczono dla każdego kąta poprzez matematyczne odjęcie mapy tła (dla prędkości wiatru 0m/s) od mapy uzyskanej dla prędkości wiatru równej 18 m/s. Mapy rozkładu intensywności emitowanego światła zostały przeliczone na mapy rozkładu ciśnienia na badanej powierzchni płytki pomiarowej przy użyciu odpowiednich krzywych kalibracyjnych, co szczegółowo opisano w rozdziale 6.5 (Wyniki pomiarów i dyskusja).



Rys. 47. Schemat ilustrujący położenie modelu budynku wysokościowego względem kierunku wiatru dla rozważanych kątów nachylenia w zakresie od 0° do 180°.

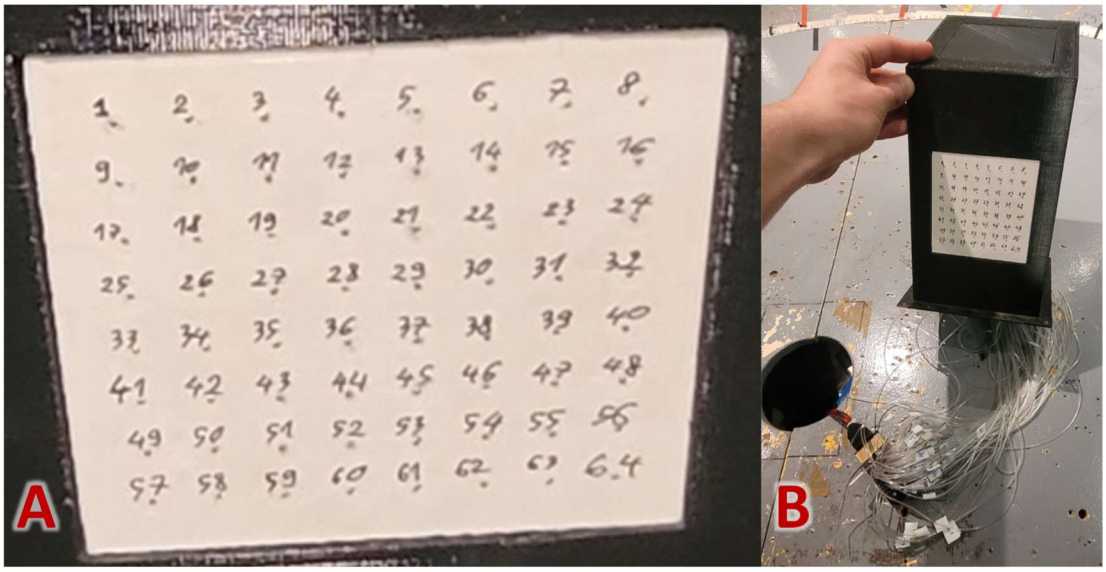
Na rysunku 48 przedstawiono fotografię przykładowych powłok SQ-PSP (A) na bazie kompleksu terbu (po lewej) oraz europu (po prawej), kamery CCD stosowanej do pomiarów w tunelu aerodynamicznym (B) oraz modelu budynku wysokościowego z zamontowaną płytką pomiarową SQ-PSP w tunelu aerodynamicznym w świetle UV (C).



Rys. 48. Fotografia systemów SQ-PSP (A), stosowanej kamery CCD (B) oraz modelu budynku z zamontowana płytką pomiarową SQ-PSP w tunelu aerodynamicznym (C).

5.4.8. Metodologia testów aerodynamicznych przy użyciu referencyjnej techniki punktowych czujników ciśnienia

Metodologia testów aerodynamicznych z zastosowaniem klasycznej techniki punktowych czujników ciśnienia miała postać analogiczną jak w przypadku stosowania techniki PSP, aby można było łatwo porównać uzyskane wyniki. Mapy rozkładu ciśnienia na badanej powierzchni płytki pomiarowej były również rejestrowane dla analogicznych jak w przypadku techniki PSP kątów nachylenia ściany bocznej budynku do kierunku wiatru, z tą różnicą że zamiast rejestrowania obrazu całej płytki przy pomocy kamery CCD, ciśnienia były rejestrowane w 64 punktach rozmieszczonych na powierzchni płytki pomiarowej, w których zamontowano rurki ciśnieniowe połączone przewodami silikonowymi z wielokanałowym skanerem ciśnień (rys. 49).



Rys. 49. Fotografia płytki pomiarowej z rurkami ciśnieniowymi (A) oraz podłączenia rurek ciśnieniowych do wielokanałowego skanera ciśnień (B).

5.5. Wyniki pomiarów i dyskusja

5.5.1. Charakterystyka spektroskopowa sensorów i dobór źródła światła wzbudzenia

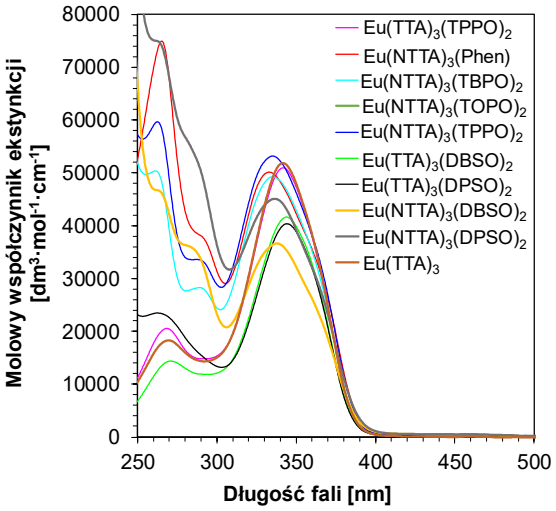
W pierwszej kolejności wykonano pomiary widm absorpcyjnych dla wszystkich nowych związków chemicznych badanych do roli sensorów luminescencyjnych w systemach SQ-PSP. Pomiary te miały na celu dobór odpowiedniego źródła światła wzbudzenia do dalszych badań systemów SQ-PSP znakowanych analizowanymi sensorami.

Na rysunku 50 można zauważyć iż wszystkie analizowane kompleksy europu(III) silnie absorbują światło UV aż do długości fali λ_{onset} = 400 nm. Dlatego dla tej grupy sensorów jako źródło wzbudzenia wybrano diody UV-LED 365 nm. Molowy współczynnik ekstynkcji wszystkich analizowanych kompleksów europu przy długości fali 365 nm przekracza 20 000 [$dm^3 \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$].

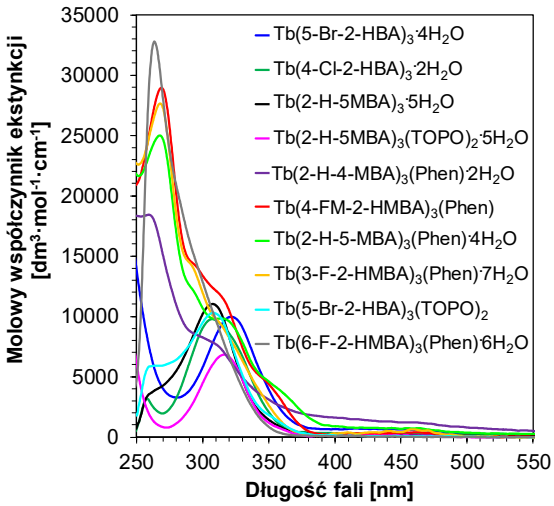
Na rysunku 51 przedstawiono widma absorpcyjne analizowanych kompleksów terbu(III), które absorbują promieniowanie UV do ok. 390 nm. Molowy współczynnik ekstynkcji analizowanych kompleksów terbu dla długości fali 365 nm mieści się w zakresie od 200 [$dm^3 \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$] do 3000 [$dm^3 \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$], jest więc wielokrotnie niższy niż w przypadku analizowanych kompleksów europu. Zatem, w celu uzyskania wysokiej intensywności sygnału luminescencji tych sensorów do pomiarów charakterystyki emisyjnej należałoby wykorzystać jako źródło światła wzbudzenia diodę UV-LED o długości fali odpowiadającej maksimum długofalowego pasma absorbcji kompleksów terbu w obszarze UV-Vis, które przypada na ok. 320 nm. Jednakże ze względu na ograniczoną dostępność diod UV-LED 320 nm o dużej mocy (co najmniej 3W), ich wysoką cenę oraz szkodliwe działanie promieniowania UV o tej długości fali na wzrok człowieka, wykorzystanie takiego źródła światła wzbudzenia w rzeczywistym środowisku pracy systemów SQ-PSP znakowanych analizowanymi sensorami (w tunelu aerodynamicznym) byłoby problematyczne. Z tego względu, do dalszych pomiarów spektroskopowych systemów SQ-PSP znakowanych kompleksami terbu również zastosowano diody UV-LED 365 nm.

Na rysunku 52 przedstawiono widma absorpcyjne analizowanych kompleksów platyny oraz rutenu, stosowanych w komercyjnie dostępnych systemach PSP. Kompleksy te również silnie absorbują promieniowanie UV w okolicach 365 nm. Molowy współczynnik ekstynkcji PtOEP oraz $Ru(Bpy)_3$ przy długości fali 365 nm wynosi odpowiednio 5 860 oraz 4 630 [$dm^3 \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$]. Dlatego również dla tych sensorów jako źródło wzbudzenia wybrano diodę UV-LED 365 nm.

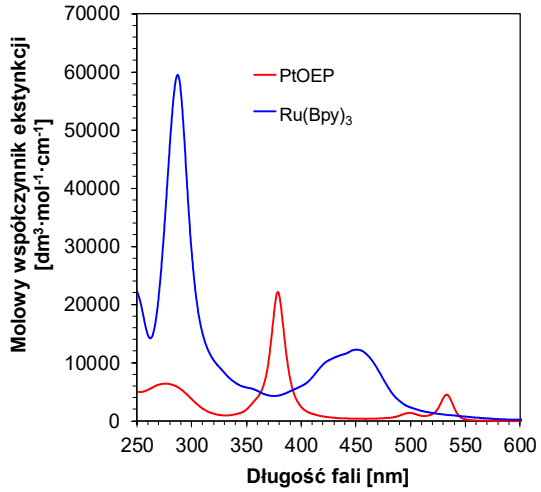
Dla pozostałych analizowanych sensorów handlowych z rodziny związków organicznych o skondensowanych pierścieniach aromatycznych, na podstawie danych literaturowych [72] [73] [74] [75] stwierdzono, że dioda UV-LED 365 nm również jest odpowiednia jako źródło światła wzbudzenia.



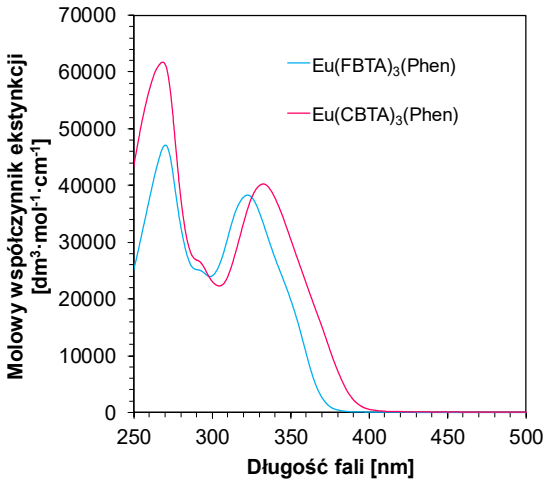
Rys. 50. Widma absorpcyjne analizowanych nowych kompleksów europu(III) dedykowanych do systemów SQ-PSP (analiza wykonana w acetonitrylu).



Rys. 51. Widma absorpcyjne analizowanych nowych kompleksów terbu(III) dedykowanych do systemów SQ-PSP (analiza wykonana w acetonitrylu).



Rys. 52. Widma absorpcyjne analizowanych kompleksów metali szlachetnych stanowiących referencyjne sensory luminescencyjne stosowane w systemach PSP (analiza wykonana w acetonitrylu).

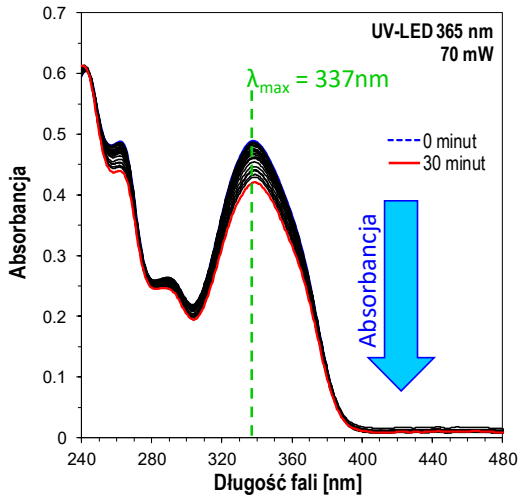


Rys. 53. Widma absorpcyjne analizowanych kompleksów europu(III) dedykowanych do zastosowania w skonstruowanym luminescencyjnym skanerze (analiza wykonana w acetonitrylu).

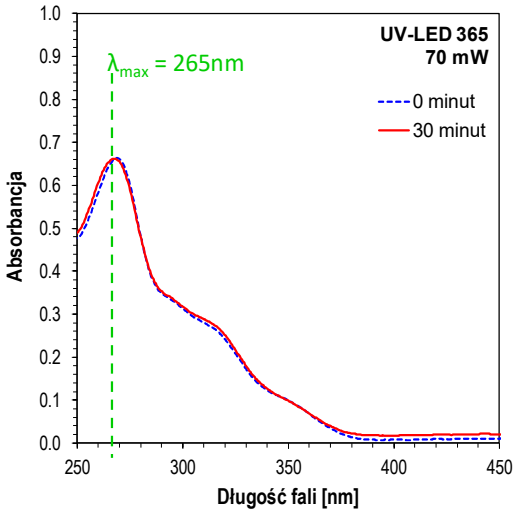
5.5.2. Badania fotostabilności wybranych sensorów luminescencyjnych

Fotostabilność wybranych sensorów luminescencyjnych zbadano na dwa sposoby. Pierwszym sposobem był pomiar zmiany widma absorbcyjnego tych sensorów w acetonitrylu w trakcie ich ciągłego oświetlania światłem UV. Widma te przedstawiono dla wybranych sensorów na rysunkach od 54 od 57, natomiast w tabeli 3 zestawiono względne zmiany absorbancji ($|\Delta A|/A_0$) dla tych sensorów. Jak widzimy, dla wszystkich sensorów, z wyjątkiem sensora

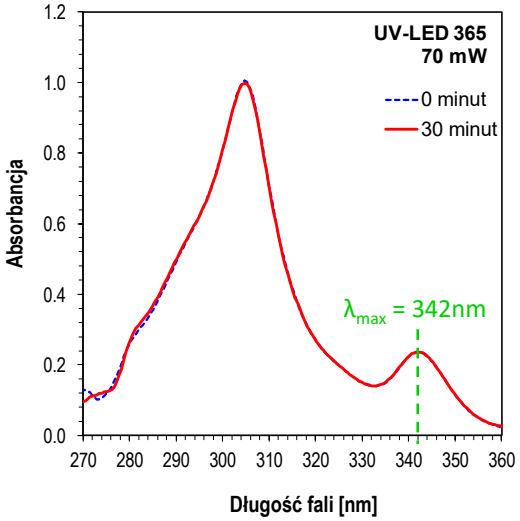
$Eu(NTTA)_3(TOPO)_2$, widmo absorpcyjne pozostawało praktycznie bez zmian po naświetleniu diodą UV-LED (365 nm, 70 mW) przez 30 min. W przypadku najmniej fotostabilnego sensora $Eu(NTTA)_3(TOPO)_2$ wartość absorbancji spadała tylko o ok. 15% po 30 min naświetlania, co pozwala podejrzewać, iż także ten kompleks jest wystarczająco stabilny do testów ciśnieniowych, w trakcie których próbka jest naświetlana przez maksymalnie kilka minut (dla całej serii pomiarów).



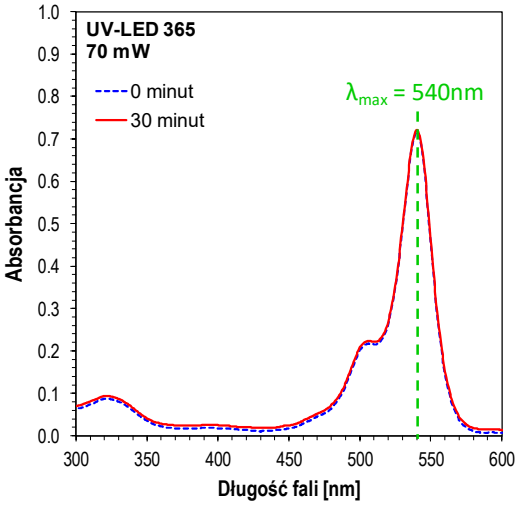
Rys. 54. Zmiana absorbancji roztworu sensora $Eu(NTTA)_3(TOPO)_2$ w acetonitrylu, w czasie naświetlania diodą UV-LED (365 nm, 70 mW).



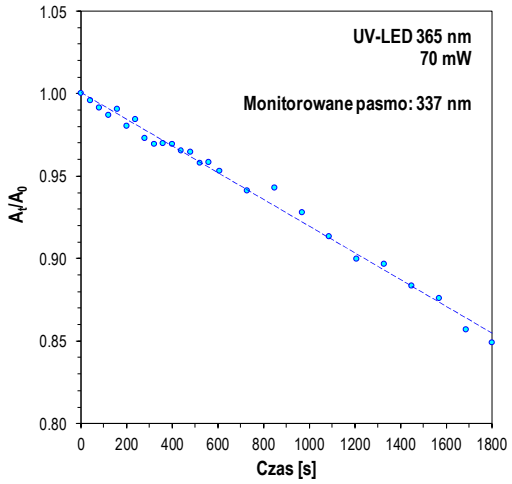
Rys. 55. Zmiana absorbancji roztworu sensora $Tb(4\text{-}FM\text{-}2\text{-}HMBA)_3(Phen)$ w acetonitrylu, w czasie naświetlania diodą UV LED (365 nm, 70 mW).



Rys. 56. Zmiana absorbancji roztworu koronenu w acetonitrylu, w czasie naświetlania diodą UV-LED (365 nm, 70 mW).



Rys. 57. Zmiana absorbancji roztworu etylowanej eozyny w acetonitrylu, w czasie naświetlania diodą UV-LED (365 nm, 70 mW).

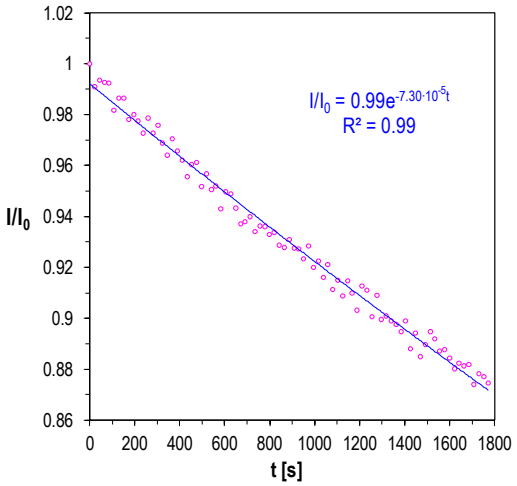


Rys. 58. Zależność znormalizowanej absorbancji (A_t/A_0) od czasu dla roztworu sensora $Eu(NTTA)_3(TOPO)_2$ w acetonitrylu, podczas naświetlania diodą UV-LED (365 nm, 70 mW).

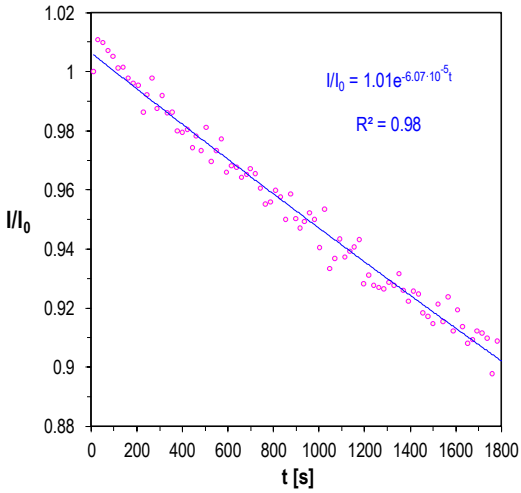
Tab. 3. Zestawienie względnej zmiany absorbancji ($(|\Delta A|/A_0)\cdot 100\%$) dla roztworów wybranych sensorów luminescencyjnych w acetonitrylu, po naświetleniu diodą UV-LED (365 nm, 70 mW) przez 30min, gdzie $\Delta A = A_0 - A_{30min}$.

Sensor	$\lvert\Delta A\rvert/A_0$ [%]
$Eu(NTTA)_3(TOPO)_2$	15.1
Tb(4-FM-2-	1.8
Koronen	0.3
Etylowana eozyna	0.7

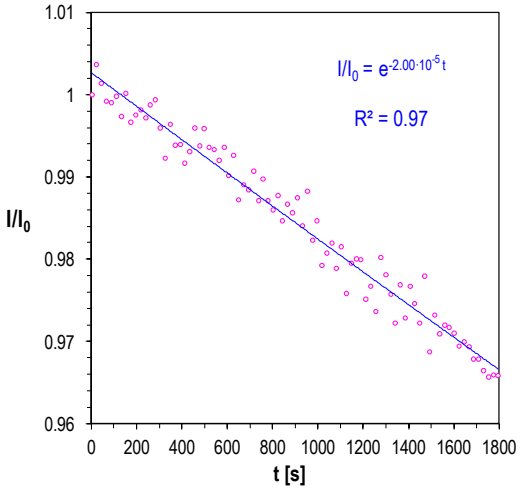
Drugi rodzaj testów fotostabilności obejmował pomiar zmian widma luminescencji wybranych sensorów w matrycy poli(akrylanu 2-hydroksyetylu) (poli(HEA)), w trakcie naświetlania diodą UV-LED 365 nm. Zależności znormalizowanej intensywności luminescencji (I/I_0) od czasu naświetlania dla wybranych sensorów przedstawiono na rysunkach od 59 do 62, natomiast względne zmiany intensywności luminescencji ($\Delta I/I_0$) wybranych sensorów luminescencyjnych, po naświetleniu diodą UV-LED przez 30 min zestawiono w tabeli 4. Również w tym przypadku, najmniej fotostabilny okazał się sensor $Eu(NTTA)_3(TOPO)_2$, dla którego zmiana intensywności luminescencji wyniosła ok. 12,5 %. Dla pozostałych sensorów, zaobserwowano nieco mniejszy niż dla sensora $Eu(NTTA)_3(TOPO)_2$, spadek intensywności luminescencji. Można zatem stwierdzić, że w przypadku analizowanych sensorów, proces fotolizy nie zachodzi na tyle szybko, aby mógł w znaczący sposób wpłynąć na wyniki pomiaru ciśnienia przy pomocy systemów SQ-PSP znakowanych tymi sensorami.



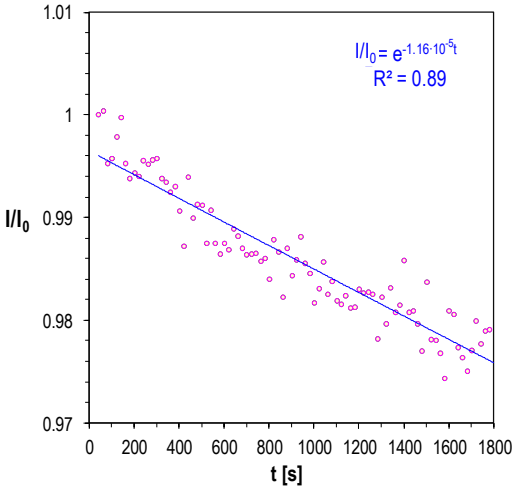
Rys. 59. Zależność znormalizowanej intensywności luminescencji (I/I_0) od czasu, dla sensora $Eu(NTTA)_3(TOPO)_2$, w matrycy poli(HEA), podczas naświetlania diodą UV-LED 365 nm.



Rys. 60. Zależność znormalizowanej intensywności luminescencji (I/I_0) od czasu, dla sensora $Tb(4\text{-FM-2-HMBA})_3(Phen)$, w matrycy poli(HEA), podczas naświetlania diodą UV-LED 365 nm.



Rys. 61. Zależność znormalizowanej intensywności luminescencji (I/I_0) od czasu, dla koronenu w matrycy poli(HEA), podczas naświetlania diodą UV-LED 365 nm.



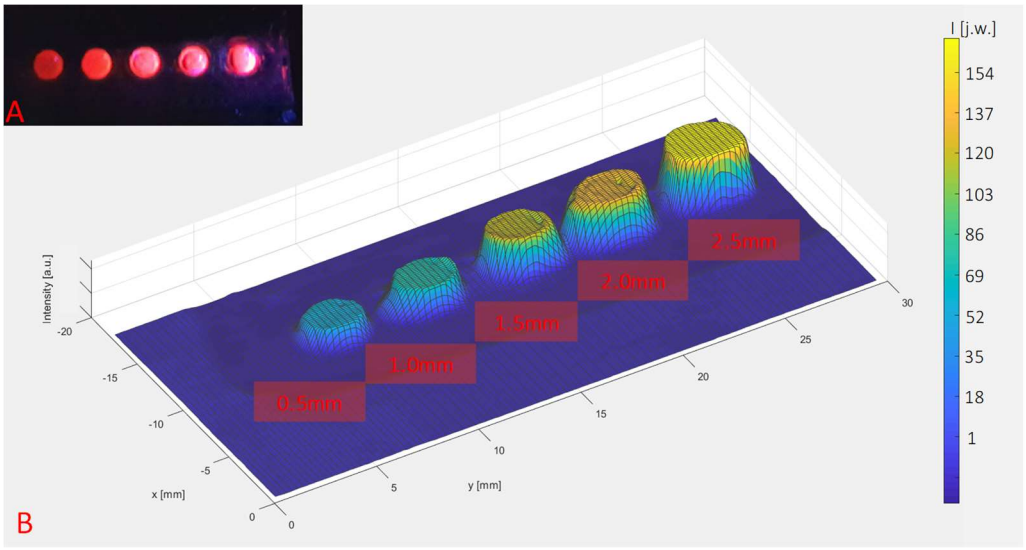
Rys. 62. Zależność znormalizowanej intensywności luminescencji (I/I_0) od czasu, dla etylowanej eozyny w matrycy poli(HEA), podczas naświetlania diodą UV-LED 365 nm.

Tab. 4. Zestawienie względnej zmiany intensywności luminescencji (($\Delta I/I_0$) ·100%) wybranych sensorów luminescencyjnych w matrycy poli(HEA), po naświetleniu diodą UV-LED 365 nm przez 30 min, gdzie $\Delta I = I_0 - I_{30min}$.

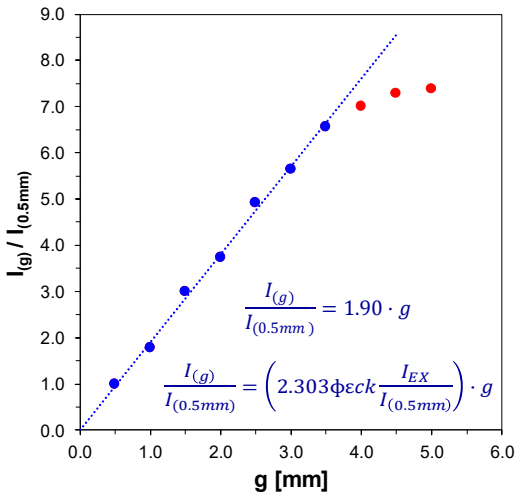
Sensor	**$\Delta I/I_0$ [%]**
$Eu(NTTA)_3(TOPO)_2$	12.5
$Tb(4\text{-FM-2-HMBA})_3(Phen)$	9.3
Koronen	3.4
Etylowana eozyna	2.3

5.5.3. Wyznaczenie dopuszczalnej grubości systemów SQ-PSP oraz testy luminescencyjnego skanera

W kolejnym etapie badań z zastosowaniem skonstruowanego luminescencyjnego skanera podjęto się zbadania zależności pomiędzy grubością próbki SQ-PSP znakowanej analizowanymi sensorami luminescencyjnymi, a całkowitą intensywnością luminescencji tej próbki rejestrowaną przez kamerę CCD. W tym celu dla każdej z analizowanych kompozycji SQ-PSP przygotowano wzorce grubości z zakresu od 0.5 mm do 5 mm i z zastosowaniem skonstruowanego skanera wyznaczono całkowitą intensywność luminescencji dla każdej próbki. Na części A rysunku 63 przedstawiono poglądowa fotografię wzorców grubości dla systemu SQ-PSP na bazie BMA-co-DEGDMA, DOF (25 %mas.), $Eu(NTTA)_3(TOPO)_2$, w świetle UV. Na części B rysunku 63 przedstawiono trójwymiarowy model ilustrujący wyniki pomiarów intensywności luminescencji dla wzorców o różnej grubości, uzyskane z zastosowaniem luminescencyjnego skanera. Na podstawie uzyskanych wyników wyznaczono zależności znormalizowanej intensywności luminescencji od grubości próbki dla każdego z analizowanych systemów SQ-PSP. Zależność taką dla systemu SQ-PSP na bazie BMA-co-DEGDMA, DOF (25 %mas.), znakowanego sensorem $Eu(NTTA)_3(TOPO)_2$ przedstawiono na rysunku 64, a zestawienie wyników liczbowych kalibracji grubości dla tego układu przedstawiono w tabeli 5. Jak można zauważyć na rysunku 64 dla grubości próbki poniżej 3,5 mm znormalizowana intensywność luminescencji z powierzchni próbki ($I_{(g)}/I_{(0.5mm)}$) rośnie liniowo ze wzrostem grubości próbki, co jest zgodne z założeniami teoretycznymi [48] [50]. Dla próbek o grubości powyżej 3,5 mm zależność intensywności luminescencji od grubości próbki słabnie, dążąc do plateau. Jest to również zgodne z założeniami teoretycznymi i wynika ze zjawisk rozpraszania i pochłaniania światła przez badany materiał. W wyniku tych zjawisk kamera rejestruje światło emitowane tylko z pewnej granicznej grubości badanej próbki. Na potrzeby badań zawartych w niniejszej pracy, jako graniczną grubość próbki (G_g) przyjęto grubość próbki, poniżej której intensywność luminescencji próbki jest liniową funkcją jej grubości.



Rys. 63. Poglądowa fotografia próbki do kalibracji grubości powłok SQ-PSP dla kompozycji BMA-co-DEGDMA, DOF (25 %mas.), $Eu(NTTA)_3(TOPO)_2$, w świetle UV (A) oraz trójwymiarowy model tej próbki wygenerowany w trakcie procesu kalibracji z zastosowaniem skonstruowanego luminescencyjnego skanera (B).



Rys. 64. Zależność znormalizowanej intensywności luminescencji ($I_{(g)}/I_{(0.5mm)}$) od grubości próbki dla systemu SQ-PSP na bazie BMA-co-DEGDMA, DOF (25 %mas.), znakowanego sensorem $Eu(NTTA)_3(TOPO)_2$, podczas naświetlania światłem UV o długości fali 365 nm i natężeniu światła 70 mW/cm^2, gdzie:

- ε – molowy współczynnik ekstynkcji przy długości fali wzbudzenia [dm^3·mol^{-1}·cm^{-1}],
- ϕ - wydajność kwantowa luminescencji,
- c – stężenie sensora [mol·dm^{-3}],
- k – współczynnik wydajności zbierania światła (dla

Tab. 5. Zestawienie wyników kalibracji systemu SQ-PSP na bazie BMA-co-DEGDMA, DOF (25 %mas.), znakowanego sensorem $Eu(NTTA)_3(TOPO)_2$, gdzie: g – grubość próbki [mm], $I_{(g)}$ – średnia intensywność luminescencji z powierzchni próbki o grubości "g" [j.w.], $I_{(g)}/I_{(0,5mm)}$ – znormalizowana średnia intensywność luminescencji z powierzchni próbki, G_g – graniczna grubość powłoki SQ-PSP, do której intensywność luminescencji jest liniową funkcją grubości powłoki (dla warunków eksperymentu).

g [mm]	$I_{(g)}$ [j.w.]	$I_{(g)}/I_{(0,5mm)}$	G_g [mm]
0.50	56.0	1.00	3
1.00	76.0	1.36	
1.50	118	2.10	
2.00	139	2.49	
2.50	185	3.30	
3.00	210	3.75	
3.50	232	4.15	
4.00	247	4.40	
4.50	253	4.52	
5.00	256	4.57	

typowej kamery CCD k = 0.03) [49],

- g – długość drogi optycznej (grubość próbki) [cm],
- $I_{(g)}/I_{(0.5mm)}$ – znormalizowana średnia intensywność luminescencji z powierzchni próbki,
- $I_{(g)}$ - średnia intensywność luminescencji z powierzchni próbki o grubości "g" [$mol_{photons}\ s^{-1}\ cm^{-2}$],
- $I_{(0.5mm)}$ – średnia intensywność luminescencji z powierzchni próbki o grubości 0.5 mm [$mol_{photons}\ s^{-1}\ cm^{-2}$],
- I_{EX} – natężenie światła wzbudzenia padającego na powierzchnię powłoki [$mol_{photons}\ s^{-1}\ cm^{-2}$].

Na podstawie uzyskanych wyników kalibracji grubości próbek wszystkich analizowanych systemów SQ-PSP jako referencyjną grubość próbki (G_{ref}) do prowadzenia dalszych pomiarów kalibracyjnych dla większości analizowanych systemów PSP przyjęto grubość 2,5 mm. Wyjątek stanowiły systemy SQ-PSP, dla których wyznaczona graniczna grubość próbki (G_g) była mniejsza niż 2,5 mm. Dla tych systemów jako referencyjną grubość próbki (G_{ref}) przyjęto wyznaczoną dla nich wartość grubości granicznej (G_g). Wartości grubości granicznej (G_g) oraz przyjętej grubości referencyjnej (G_{ref}) dla wszystkich analizowanych próbek zestawiono w tabeli 6.

Tab. 6. Zestawienie wyników kalibracji dopuszczalnej grubości systemów SQ-PSP, gdzie: G_g – graniczna grubość powłoki SQ-PSP, do której intensywność luminescencji jest liniową funkcją grubości powłoki (dla warunków eksperymentu: UV-LED 365nm, 70 W/cm^2), G_{ref} – referencyjna grubość próbki wybrana jako grubość powłok SQ-PSP poddanych dalszym testom (kalibracji ciśnieniowej).

Sensor	Typ matrycy	G_g [mm]	G_{ref} [mm]
$Eu(TTA)_3(TPPO)_2$	BMA-co-DEGDMA, DOF (25 %mas.), sensor (0.1 %mas.)	3.5	2.5
$Eu(TTA)_3(DBSO)_2$		3.5	
$Eu(TTA)_3(DPSO)_2$		3.5	
$Eu(TTA)_3$		3.5	
$Eu(NTTA)_3(DBSO)_2$		3.5	
$Eu(NTTA)_3(DPSO)_2$		3.5	
$Eu(NTTA)_3(Phen)$		3.5	
$Eu(NTTA)_3(TPPO)_2$		3.5	
$Eu(NTTA)_3(TBPO)_2$		3.5	
$Eu(NTTA)_3(TOPO)_2$		3.5	
$Tb(4\text{-}Cl\text{-}2\text{-}HBA)_3\cdot 2H_2O$	HEA, H_2O (m_{HEA}:m_{H_2O}=1:5), sensor (0.1 %mas.)	3.0	
$Tb(5\text{-}Br\text{-}2\text{-}HBA)_3\cdot 4H_2O$		3.0	
$Tb(2\text{-}H\text{-}5MBA)_3\cdot 5H_2O$		3.0	
$Tb(5\text{-}Br\text{-}2\text{-}HBA)_3(TOPO)_2$		3.0	
$Tb(4\text{-}Cl\text{-}2\text{-}HBA)_3(TOPO)_2\cdot H_2O$		3.0	
$Tb(2\text{-}H\text{-}5\text{-}MBA)_3(TOPO)_2\cdot 5H_2O$		3.0	
Etylowana eozyna	HEA, H_2O (m_{HEA}:m_{H_2O}=1:5), sensor (0.1%mas.)	3.0	
$Tb(4\text{-}FM\text{-}2\text{-}HMBA)_3(Phen)$	HEA, H_2O	2.5	
$Tb(2\text{-}H\text{-}4\text{-}MBA)_3(Phen)\cdot 2H_2O$		2.5	
$Tb(2\text{-}H\text{-}5\text{-}MBA)_3(Phen)\cdot 4H_2O$		2.5	

$Tb(6\text{-}F\text{-}2\text{-}HMBA)_3(Phen)\cdot 6H_2O$	(m_{HEA}:m_{H_2O}=1:5),	2.5	
$Tb(3\text{-}F\text{-}2\text{-}HMBA)_3(Phen)\cdot 7H_2O$		2.5	
1-Aminopiren	BMA-co-DEGDMA, DOF (25 %mas.), sensor (0.1 %mas.)	2.5	
Perylen		2.5	
9,10-Difenyloantracen		2.0	2
Benzo[g,h,i]perylen		2.0	
Koronen		2.0	
PtOEP	BMA-co-DEGDMA, DOF (25 %mas.), sensor (0.1 %mas.)	1.5	1.5
$Ru(Bpy)_3$		1.5	

Analogiczne pomiary kalibracji grubości próbki wykonano dla modelowych kompozycji fotoutwardzalnych często stosowanych do druku 3D z żywic polimerowych, na bazie monomeru metakrylowego TMPTMA, fotoinicjatora TOPO oraz serii kompleksów europu(III) dedykowanych do roli znaczników grubości w skonstruowanym luminescencyjnym skanerze. Uzyskane wyniki kalibracji grubości dla tych kompozycji zestawiono w tabeli 7. Należy zaznaczyć, iż w kompozycjach tych, ze względu na ich charakterystykę absorpcyjną, zastosowano stężenie sensora równe 0,2 %mas. w celu osiągnięcia maksymalnej grubości granicznej (G_g) przy użyciu standardowego oświetlenia o długości fali 365 nm zamontowanego w skonstruowanym luminescencyjnym skanerze.

Tab. 7. Zestawienie wyników pomiarów dopuszczalnej grubości skanowanych obiektów dla skonstruowanego luminescencyjnego skanera , przy zastosowaniu znaczników grubości na bazie kompleksów europu(III), gdzie: G_g – graniczna grubość skanowanego obiektu, do której intensywność luminescencji jest liniową funkcją grubości (dla warunków eksperymentu: UV-LED 365 nm, 120 W/cm^2), G_{ref} – referencyjna grubość próbki, wybrana jako maksymalna grubość obiektów poddawanych dalszym testom aplikacyjnym z zastosowaniem skonstruowanego skanera (mapowanie grubości próbek).

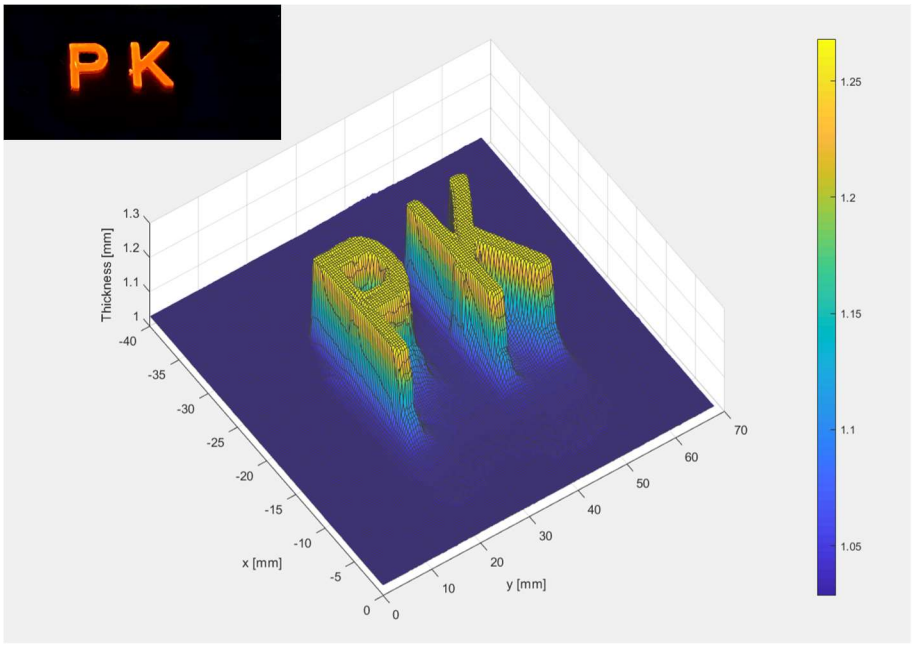
Sensor	Typ matrycy	G_g [mm]	G_{ref} [mm]
$Eu(CBTA)_3(Phen)$	TMPTMA, sensor (0.2 %mas.)	4.0	3.0
$Eu(BTA)_3(Phen)$		3.5	
$Eu(FBTA)_3(Phen)$		3.5	
$Eu(MBTA)_3(Phen)$		3.0	

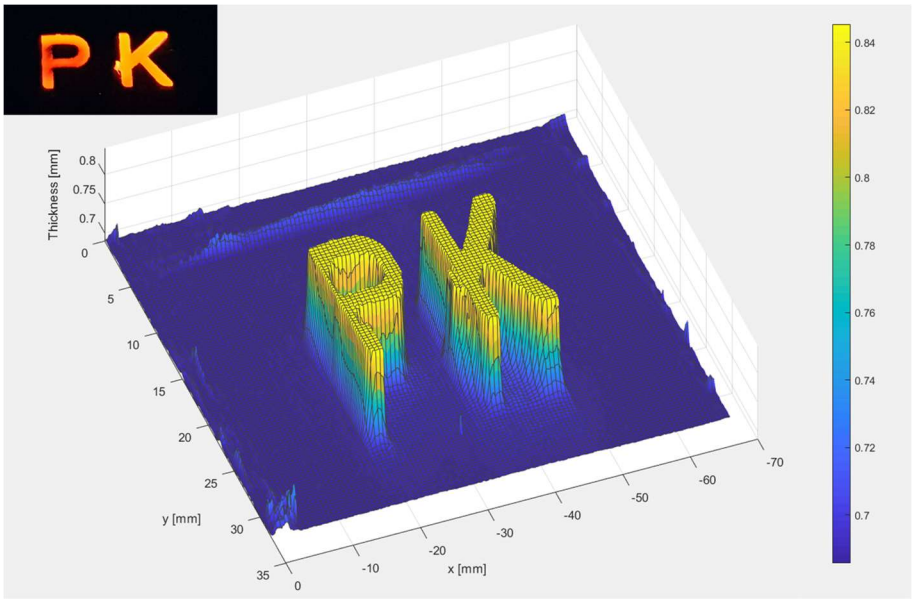
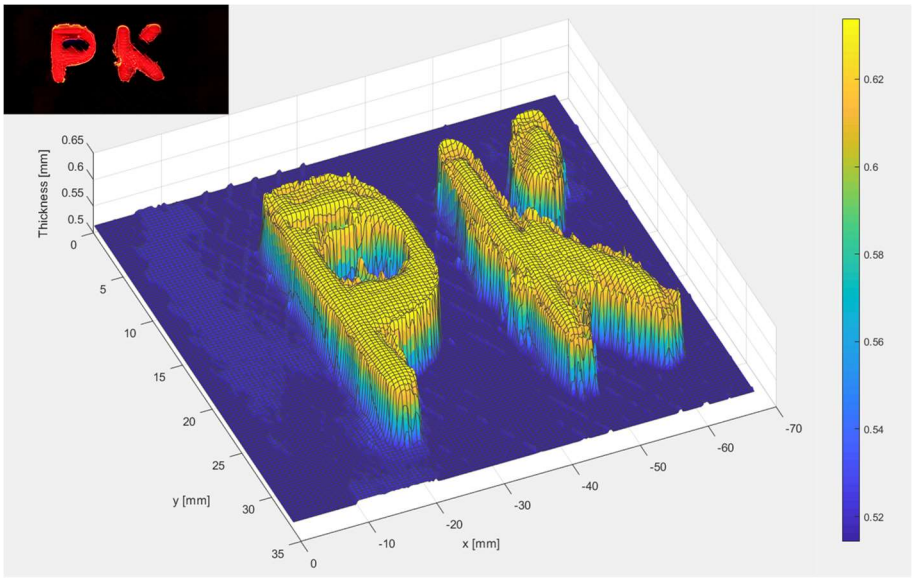
Na podstawie danych zestawionych w tabeli 7 postawiono hipotezę, iż skonstruowany skaner luminescencyjny może zostać potencjalnie zastosowany do skanowania powierzchni obiektów o grubości sięgającej nawet 4 mm, przy zastosowaniu znacznika grubości $Eu(CBTA)_3(Phen)$.

W następnej kolejności, w celu zweryfikowania postawionej hipotezy, przeprowadzono testy aplikacyjne skonstruowanego skanera, polegające na mapowaniu grubości przykładowych wydruków z kompozycji fotoutwardzalnej (TMPTMA, TPO) znakowanej kompleksami europu(III). Wyniki wspomnianych testów zestawiono w tabeli 8. Stwierdzono, że w rzeczywistości, skonstruowany skaner, przy zastosowaniu analizowanych znaczników grubości na bazie kompleksów europu(III), może zostać zastosowany do dokładnego mapowania rozkładu grubości (skanowania) jedynie obiektów płaskich o grubości nie przekraczającej 2 mm. Dla obiektów o większej grubości nie można

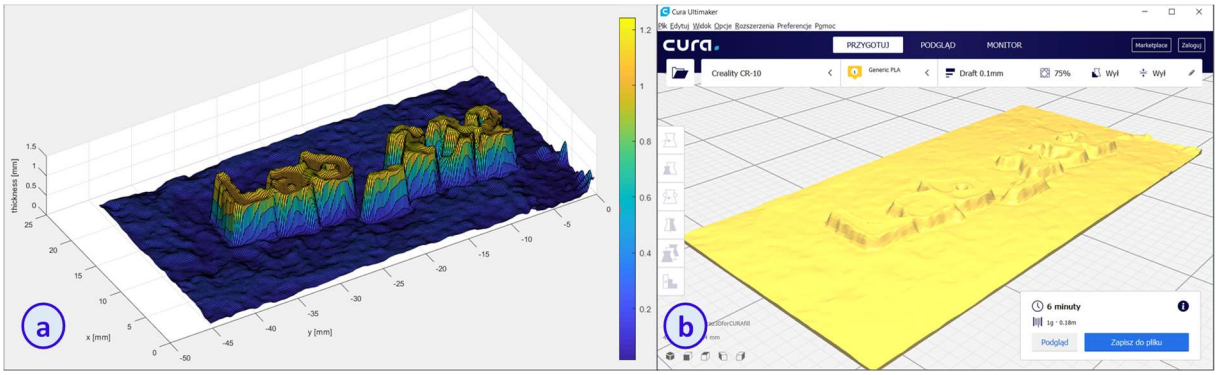
uzyskać zadowalającej dokładności odwzorowania kształtu obiektów, prawdopodobnie na skutek zaświecania obrazu, który rejestruje kamera CCD, przez światło luminescencji emitowane z bocznych krawędzi analizowanych obiektów. Problem ten nie występował w przypadku prowadzenia testów kalibracji grubości, ze względu na fakt iż wzorce grubości do tych testów były mierzone bezpośrednio w czarnych formach polimerowych, w których zostały odlane, a które to formy blokowały światło emitowane z powierzchni bocznej próbek.

Tab. 8. Wyniki mapowania rozkładu grubości (skanowania) przykładowych wydruków z żywicy fotoutwardzalnej znakowanej kompleksem europu(III) o różnej grubości.

Zadane parametry druku 3D oraz rzeczywiste wymiary próbki	Fotografie analizowanych wydruków oraz skany 3D wygenerowane przy pomocy luminescencyjnego skanera
Zadana grubość: 1.40 mm **Grubość (śruba mikrometryczna):** 1.31 mm **Grubość (suwmiarka):** 1.34 mm **Grubość (skaner):** 1.27 mm **Błąd pomiaru skanerem (względem pomiaru śrubą):** 3% **Znacznik grubości:** $Eu(CBTA)_3(Phen)$ **Matryca:** p-TMPTMA **Moc lasera:** 45 mW	

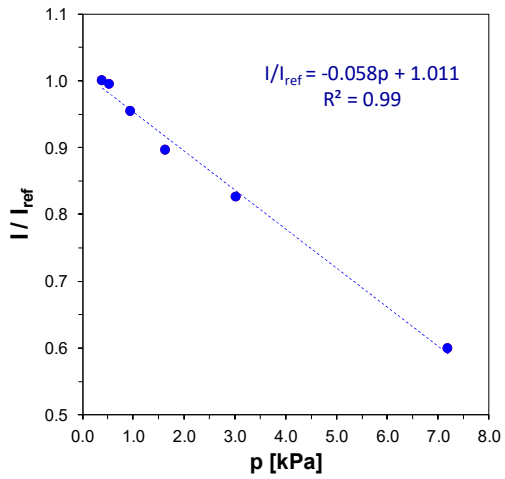
Zadana grubość: 1.00 mm **Grubość (śruba mikrometryczna):** 0.89 mm **Grubość (suwmiarka):** 0.94 mm **Grubość (skaner):** 0.85 mm **Błąd pomiaru skanerem (względem pomiaru śrubą):** 4% **Znacznik grubości:** $Eu(CBTA)_3(Phen)$ **Matryca:** p-TMPTMA **Moc lasera:** 35 mW	
Zadana grubość: 0.60 mm **Grubość (śruba mikrometryczna):** 0.61 mm **Grubość (suwmiarka):** 0.68 mm **Grubość (skaner):** 0.63 mm **Błąd pomiaru skanerem (względem pomiaru śrubą):** 3% **Znacznik grubości:** $Eu(CBTA)_3(Phen)$ **Matryca:** p-TMPTMA **Moc lasera:** 25 mW	

Jak wykazano powyżej, skonstruowany luminescencyjny skaner może zostać z powodzeniem zastosowany do mapowania rozkładu grubości (skanowania) obiektów o grubości do 2 mm z wysoką dokładnością. Błąd pomiaru względem pomiarów wykonanych śrubą mikrometryczną waha się w okolicach 3,5 % (±30 µm), co pozwala stwierdzić, iż skaner ten może zostać zastosowany do kontroli jakości wydruków 3D z powszechnie dostępnych budżetowych drukarek 3D typu DLP oraz FDM, oferujących realną dokładność druku od 50 µm do 300 µm. Co więcej, skaner taki może zostać również wykorzystany w ramach inżynierii odwrotnej, do generowania trójwymiarowych, geometrycznych modeli komputerowych obiektów, co jest często wykorzystywane na przykład do generowania modeli komputerowych do druku 3D. Przykład zastosowania luminescencyjnego skanera w ramach inżynierii odwrotnej zaprezentowano na rysunku 65. Przy pomocy skanera wykonano skan wydrukowanego z żywicy fotoutwardzalnej napisu „Lab_232", a następnie wygenerowany geometryczny model komputerowy tego wydruku zapisano w formacie „STL", przeniesiono do standardowego slicera *Ultimaker Cura 4.4*, wygenerowano ścieżkę narzędziową dla drukarki 3D oraz wydrukowano kopię wspomnianego napisu z filamentu PET-G z zastosowaniem drukarki 3D Creality CR10S. Różnica w wysokości obydwu wydruków (oryginału oraz kopii) wyniosła ok. 9 %, co wynika zarówno z błędów generowanych przez skaner, jak również ze skurczu termicznego w trakcie procesu druku 3D.

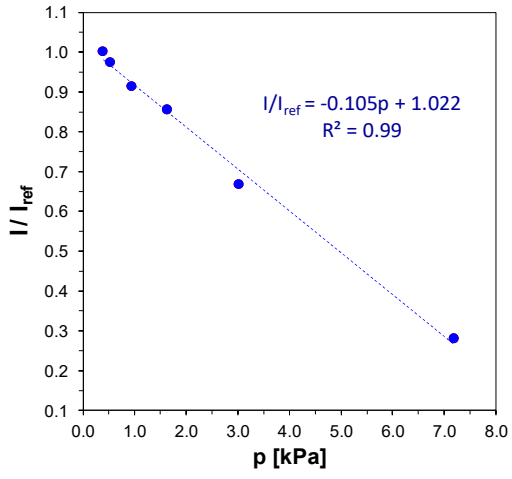


Rys. 65. Skan 3D przykładowego wydruku napisu „Lab_232" o grubości 1.5 mm, otrzymany przy zastosowaniu skonstruowanego skanera (a) oraz geometryczny model w formacie STL tego napisu w popularnym slicerze *Ultimaker Cura 4.4* do drukarek 3D typu FDM (b).

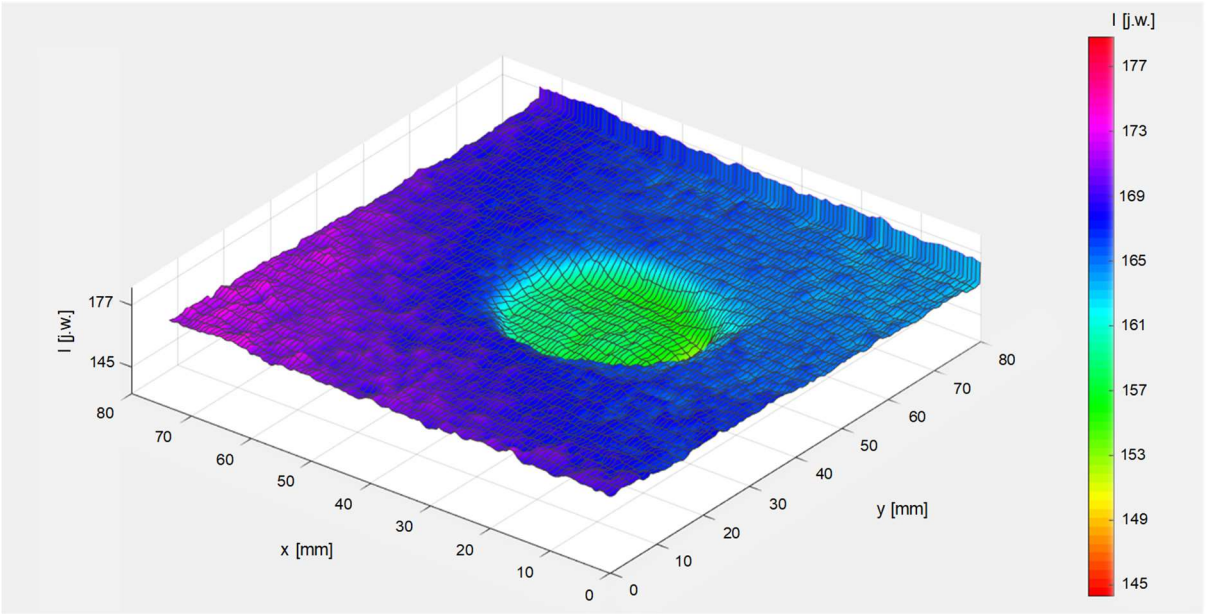
Kolejnym zastosowaniem skonstruowanego luminescencyjnego skanera jest mapowanie rozkładu nacisku ciał stałych oraz parcia płynów na powierzchnie płaskie z zastosowaniem opracowanych systemów SQ-PSP. Z racji, iż ciśnienie wywierane przez ciała stałe poprzez ich nacisk na badaną powierzchnie może znacząco różnić się w zależności od wielkości przyłożonej siły, w celu zapewnienia szerokiego zakresu stosowalności skonstruowanego skanera, dobrano różne powłoki SQ-PSP do różnych zakresów analizowanych ciśnień. Na rysunkach od 66 do 68 zestawiono wyniki kalibracji ciśnieniowej dla wybranych powłok SQ-PSP dobranych do roli czujnika nacisku w skonstruowanym skanerze luminescencyjnym.



Rys. 66. Zależność znormalizowanej intensywności luminescencji (I/I_{ref}) od ciśnienia (p) wywieranego na powłokę SQ-PSP o grubości 2.5 mm, na bazie BMA-co-DEGDMA+Toluen (50 %mas.), znakowaną sensorem $Eu(FBTA)_3(Phen)$, wyznaczona podczas kalibracji tej powłoki z zastosowaniem luminescencyjnego skanera, gdzie: I/I_{ref} – znormalizowana intensywność luminescencji określona jako stosunek intensywności luminescencji pod danym ciśnieniem do intensywności luminescencji pod ciśnieniem referencyjnym równym 0.39 kPa.



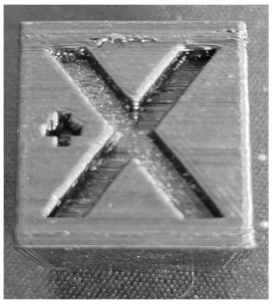
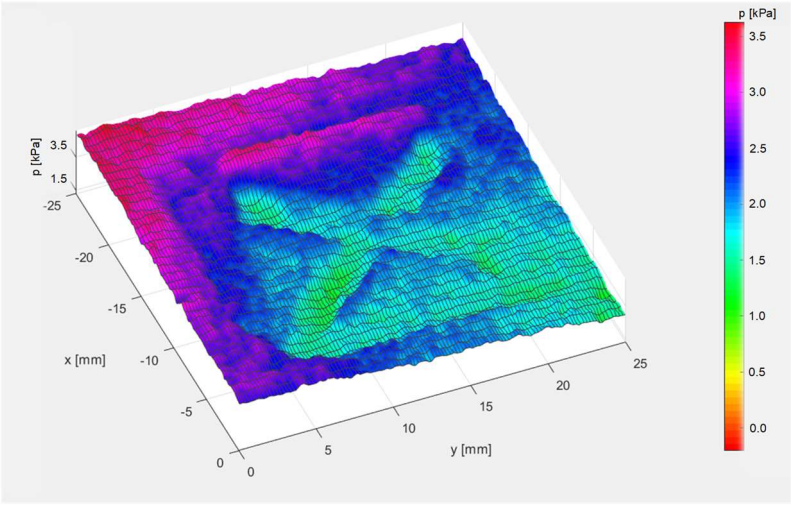
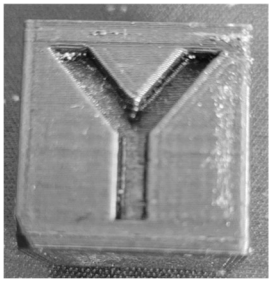
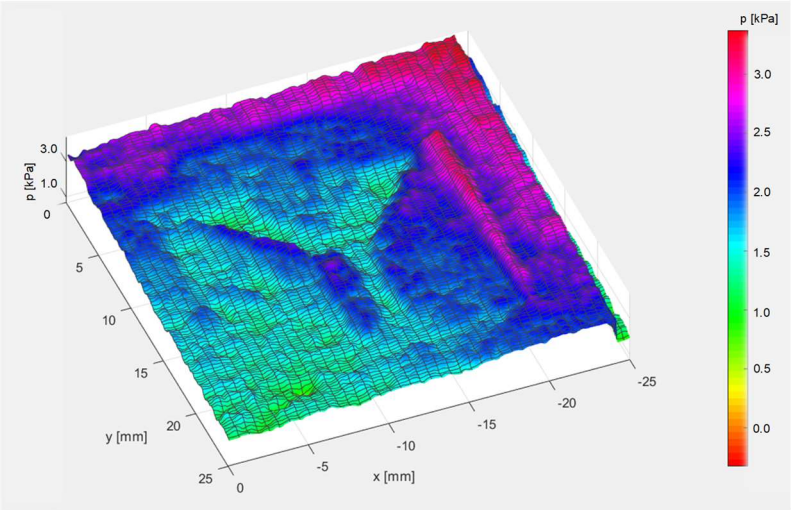
Rys. 67. Zależność znormalizowanej intensywności luminescencji (I/I_{ref}) od ciśnienia wywieranego na powłokę SQ-PSP o grubości 2.5 mm, na bazie AM+ H_2O (m_{H_2O}:m_{AM} = 1:1), znakowaną sensorem $Tb(5\text{-}Br\text{-}2\text{-}HBA)_3(TOPO)_2$, wyznaczona podczas kalibracji luminescencyjnego skanera, gdzie: I/I_{ref} – znormalizowana intensywność luminescencji określona jako stosunek intensywności luminescencji pod danym ciśnieniem do intensywności luminescencji pod ciśnieniem referencyjnym równym 0.39 kPa.

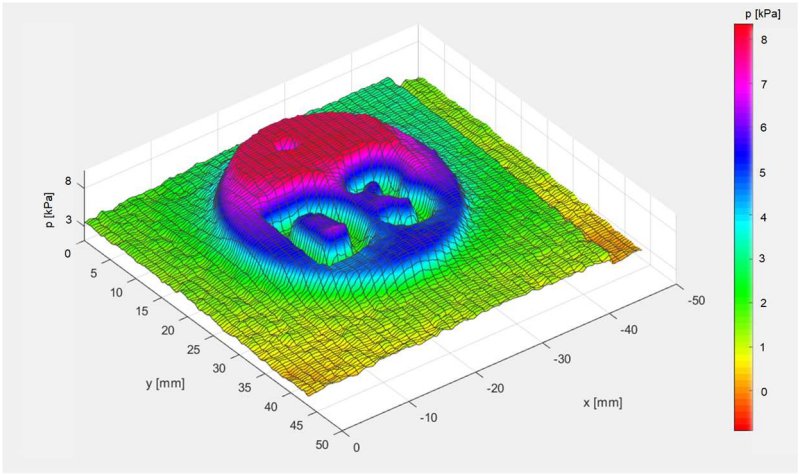
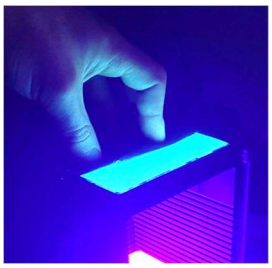
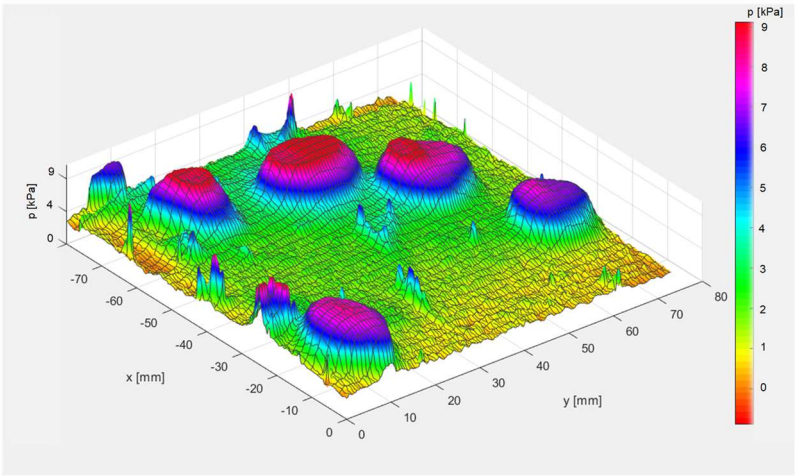


Rys. 68. Przykład mapowania nacisku luminescencyjnym skanerem, dla odważnika 100 g, przy użyciu powłoki o grubości 2,5 mm, na bazie BMA-co-DEGDMA+Toluen (50 %mas.), zawierającej sensor $Eu(FBTA)_3(Phen)$.

Na podstawie wyników kalibracji ciśnieniowych można postawić hipotezę, iż skonstruowany skaner wraz z opracowanymi systemami SQ-PSP może zostać wykorzystany do mapowania rozkładu nacisku ciał stałych na powierzchnie płaskie dla ciśnień dochodzących nawet do 7 kPa. W celu sprawdzenia tej hipotezy wykonano serię testów aplikacyjnych skanera pod kątem wspomnianych zastosowań. W tabeli 9 zestawiono mapy rozkładu nacisku przykładowych obiektów geometrycznych (wydruków 3D w technologii FDM oraz DLP), a także mapę nacisku palców dłoni ludzkiej na powierzchnię płaską pokrytą wybranymi powłokami SQ-PSP.

Tab. 9. Zestawienie map rozkładu nacisku wybranych ciał stałych na powierzchnie płaskie, uzyskane przy użyciu luminescencyjnego skanera oraz wybranych systemów SQ-PSP.

Obiekt i parametry skanowania	**Mapa rozkładu nacisku obiektu na powierzchnię płaską**
 **Obiekt:** kostka FDM-X **Matryca:** BMA, DEGDMA +Toluen (50 %mas.) **Sensor:** Eu(FBTA)$_3$(Phen) **Grubość powłoki PSP:** 2,5 mm	
 **Obiekt:** kostka FDM-Y **Matryca:** BMA, DEGDMA +Toluen (50 %mas.) **Sensor:** Eu(FBTA)$_3$(Phen) **Grubość powłoki PSP:** 2,5 mm	

 Obiekt: krążek DLP **Matryca:** AM, H_2O (m_{H_2O}:m_{AM} = 1:1) **Sensor:** $Tb(5\text{-}Br\text{-}2\text{-}HBA)_3(TOPO)_2$ **Grubość powłoki PSP:** 2,5 mm	
 **Obiekt:** palce dłoni **Matryca:** AM, H_2O (m_{H_2O}:m_{AM} = 1:1) **Sensor:** $Tb(5\text{-}Br\text{-}2\text{-}HBA)_3(TOPO)_2$ **Grubość powłoki PSP:** 2,5 mm	

Analizując mapy rozkładu nacisku zebrane w tabeli 9 można stwierdzić, iż we wszystkich analizowanych przypadkach dobrane powłoki SQ-PSP mogą zostać zastosowane do mapowania nacisku ciał stałych na powierzchnie płaskie dla ciśnień rzędu 5 kPa, przy pomocy skonstruowanego luminescencyjnego skanera. Jak widać, w przypadku mapowania nacisku kostki kalibracyjnej wydrukowanej na drukarce 3D typu FDM, zarówno dla ściany „X" jak i „Y", nacisk wywierany na powierzchnię w obszarze występowania wgłębienia w kształcie liter odpowiednio X oraz Y jest mniejszy niż na pozostałych częściach ścian kostki, co jest zgodne z oczekiwaniami. Ciekawym natomiast jest fakt rozkładu nacisku na pozostałych fragmentach ściany kostki. W obydwu przypadkach widać, iż nacisk z jednej strony kostki (odpowiednio w lewym oraz prawym górnym rogu ściany X oraz Y) jest nieco większy niż w naprzeciwległych rogach tych ścian. Może to wynikać z faktu iż kostka była ręcznie dociskana do powierzchni powłoki SQ-PSP, co mogło spowodować iż nie była ona równo dociśnięta na każdym z rogów. Dodatkowo warto zwrócić uwagę iż powierzchnie

analizowanych ścian kostki posiadają pewne defekty (wypukłe oraz wklęsłe), które mogły w pewnym stopniu wpłynąć na nierównomierny rozkład nacisku na badaną powierzchnię.

W przypadku krążka wydrukowanego w technologii DLP, uzyskana mapa rozkładu jego nacisku na badaną powierzchnię powłoki SQ-PSP jest o wiele bardziej jednorodna. Wyraźnie widać, iż nacisk wklęsłych elementów krążka jest znacznie niższy niż pozostałej części jego powierzchni. Jak widać uzyskane wartości ciśnień są prawie trzykrotnie wyższe niż w przypadku kostki FDM, co sugeruje iż krążek był mocniej dociśnięty do powłoki SQ-PSP. Mogło mieć to wpływ na poprawę dokładności mapowania rozkładu nacisku tego obiektu na badaną powierzchnię. Należy jednak pamiętać, iż nacisk krążka był mapowany przy użyciu innego systemu SQ-PSP niż nacisk kostki, dlatego uzyskanych map rozkładu nacisku nie można wprost porównywać.

Mapa nacisku palców dłoni ludzkiej na powierzchnię powłoki SQ-PSP również jest wysoce jednorodna. Posiada jednak losowo rozrzucone szumy o stosunkowo wysokiej wartości, które mogły wynikać z podwinięcia lub zmarszczenia folii „stretch" przez którą był wywierany nacisk na powierzchnie powłoki. W konsekwencji zmieniła się ilość światła odbijanego od folii w tych miejscach co wpłynęło na powstanie szumów. Mapa ta stanowi przykład praktycznego zastosowania skonstruowanego luminescencyjnego skanera np. w medycynie do mapowania nacisku elementów ludzkiego ciała na powierzchnie akcesoriów medycznych.

5.5.4. Badanie wpływu struktury sensorów luminescencyjnych na czułość systemów SQ-PSP w trybie CTM

W kolejnym etapie prac podjęto się wykonania dokładnej kalibracji ciśnieniowej opracowanych systemów SQ-PSP w trybie Constant Thickness Mode (CTM) w warunkach beztlenowych. Celem tych badań było wyznaczenie czułości analizowanych systemów SQ-PSP na ciśnienie, która wynikałaby jedynie z występowania zjawiska rozpuszczalnikowego wygaszania luminescencji i zmiany intensywności tego zjawiska na skutek zmiany ciśnienia w układzie, a także zbadanie jak struktura zastosowanych sensorów luminescencyjnych wpływa na czułość charakterystyki luminescencji tych systemów na zmiany ciśnienia w układzie. Warunki beztlenowe zastosowano w celu wyeliminowania ewentualnego równoczesnego występowania zjawiska tlenowego wygaszania luminescencji analizowanych sensorów. Natomiast zastosowanie trybu CTM miało na celu wyeliminowanie wpływu zjawiska zmiany grubości próbki pod wpływem ciśnienia na intensywność luminescencji próbki.

W pierwszej kolejności badaniom poddano systemy SQ-PSP o matrycy polimerowej na bazie kopolimeru metakrylanu butylu z dimetakrylanem glikolu dietylenowego (BMA-co-DEGDMA), zawierające 25% ftalanu dioktylu (DOF), znakowane kompleksami europu(III). Ze względu na rodzaj ligandów w zastosowanych kompleksach europu, systemy te podzielono na trzy serie pomiarowe:

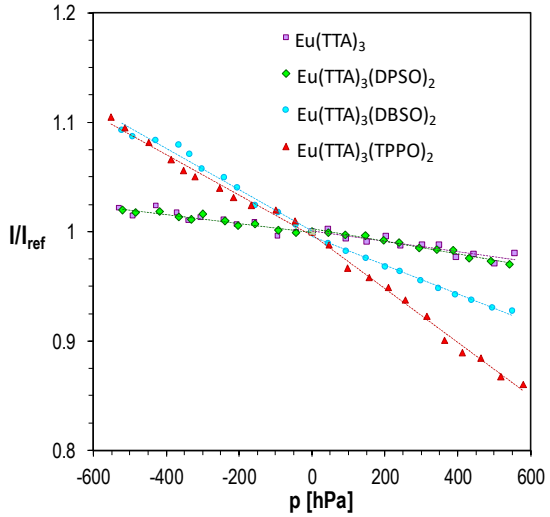
- **Seria Eu1** – systemy SQ-PSP znakowane pochodnymi [tris(4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)butan-1,3-diono)]europu(III)

- **Seria Eu2** – systemy SQ-PSP znakowane pochodnymi [tris(4,4,4-trifluoro-1-(2-naftylo)butan-1,3-diono)]europu(III)
- **Seria Eu3** – systemy SQ-PSP znakowane pochodnymi [tris(4,4,4-trifluoro-1-(2-naftylo)butan-1,3-diono)]europu(III) z tlenkami fosfin.

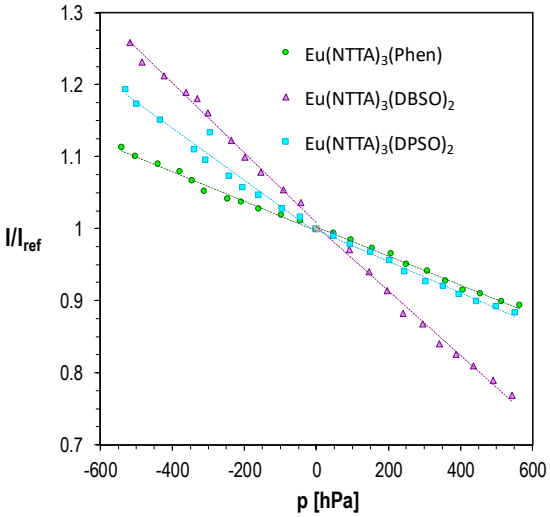
Na rysunkach 69, 70, 71 przedstawiono zależność znormalizowanej intensywności luminescencji od ciśnienia w trybie CTM, w zakresie od -0,5 bar do +0,5 bar, odpowiednio dla systemów znakowanych kompleksami europu(III) należącymi do serii Eu1, Eu2 oraz Eu3. W tabeli 10 zestawiono czułości poszczególnych systemów SQ-PSP na zmiany ciśnienia, odpowiednio dla zakresu podciśnienia (S_P) oraz nadciśnienia (S_N), wyznaczone na podstawie tych zależności. Zdecydowano się wyznaczyć czułość osobno dla zakresu podciśnienia oraz nadciśnienia (względem ciśnienia atmosferycznego) ze względu na fakt występowania dla niektórych układów nieliniowego przebiegu zależności znormalizowanej intensywności luminescencji od ciśnienia w całym analizowanym zakresie ciśnień. Dodatkowo, wyznaczenie osobno czułości tych układów dla obszaru nadciśnienia w trybie CTM pozwoliło w bardziej wiarygodny sposób porównać wyniki tych pomiarów z wynikami uzyskanymi w trybie VTM, przedstawionymi w dalszej części pracy.

Ze względu na dużą różnorodność ligandów stosowanych w analizowanych kompleksach, ciężko byłoby wyznaczyć ilościową zależność opisującą wpływ parametrów takich jak długość łańcucha czy liczba pierścieni aromatycznych w cząsteczce sensora na czułość systemów SQ-PSP znakowanych tym sensorem. Analizując uzyskane wyniki można jednak zauważyć pewne powtarzające się trendy. Generalnie, w większości analizowanych przypadków kompleksy europu z głównymi ligandami 4,4,4-trifluoro-1-(2-naftylo)butan-1,3-dionowymi (NTTA) są bardziej czułe od odpowiadających im kompleksów z głównymi ligandami 4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)butan-1,3-dionowymi (TTA). Zależność tą można zaobserwować dla kompleksów zawierających sulfotlenki jako ligand pomocniczy. Na przykład, sensor $Eu(NTTA)_3(DBSO)_2$ jest 2,5-razy oraz 3,5-razy bardziej czuły od analogicznego sensora $Eu(TTA)_3(DBSO)_2$, odpowiednio w zakresie podciśnienia oraz nadciśnienia. Również sensor $Eu(NTTA)_3(DPSO)_2$ jest 8,8-razy oraz 3,9-razy bardziej czuły od analogicznego sensora $Eu(TTA)_3(DPSO)_2$, odpowiednio w zakresie podciśnienia oraz nadciśnienia. Natomiast już analogiczne sensory zawierające ligandy pomocnicze w postaci tlenku trifenylofosfiny i różniące się ligandem głównym, takie jak $Eu(NTTA)_3(TPPO)_2$ oraz $Eu(TTA)_3(TPPO)_2$ cechują się podobną czułością. W obrębie poszczególnych serii można dostrzec słabą zależność polegającą na tym, iż zwykle kompleksy z ligandami pomocniczymi zawierającymi długie łańcuchy alifatyczne są nieco bardziej czułe od tych z pierścieniami fenylowymi.

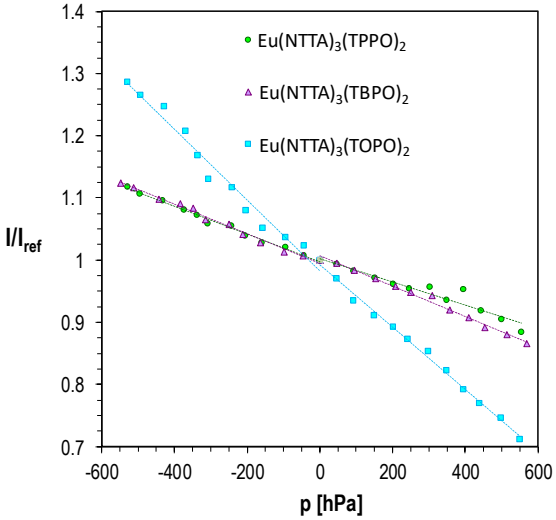
Należy jednak mieć na uwadze, iż zależności te obowiązują jedynie dla analizowanych sensorów i ze względu na niewielką ilość przebadanych związków o analogicznej strukturze, nie powinno się ich generalizować.



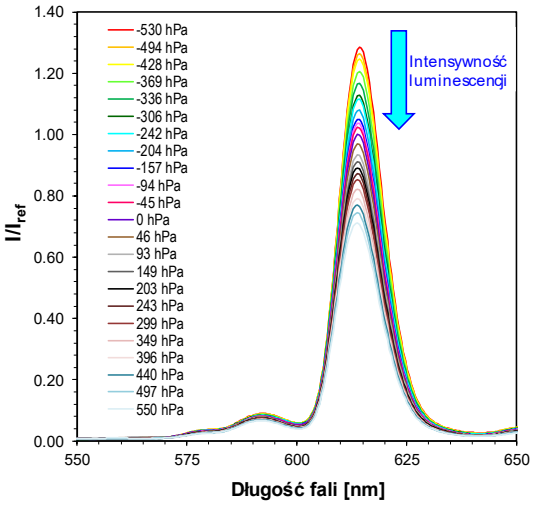
Rys. 69. Zależność znormalizowanej intensywności luminescencji od ciśnienia w trybie CTM, w zakresie od -0,5 bar do +0,5 bar, dla systemów SQ-PSP na bazie BMA-co-DEGDMA, DOF (25 %mas.), znakowanych pochodnymi [tris(4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)-butan-1,3-diono)]europu(III) – seria Eu1.



Rys. 70. Zależność znormalizowanej intensywności luminescencji od ciśnienia w trybie CTM, w zakresie od -0,5 bar do +0,5 bar dla systemów SQ-PSP na bazie BMA-co-DEGDMA, DOF (25 %mas.), znakowanych pochodnymi [tris(4,4,4-trifluoro-1-(2-naftylo)-butan-1,3-diono)]europu(III) – seria Eu2.



Rys. 71. Zależność znormalizowanej intensywności luminescencji od ciśnienia w trybie CTM, w zakresie od -0,5 bar do +0,5 bar dla systemów SQ-PSP na bazie BMA-co-DEGDMA, DOF (25 %mas.), znakowanych pochodnymi [tris(4,4,4-trifluoro-1-(2-naftylo)-butan-1,3-diono)]europu(III) z tlenkami fosfin – seria Eu3.

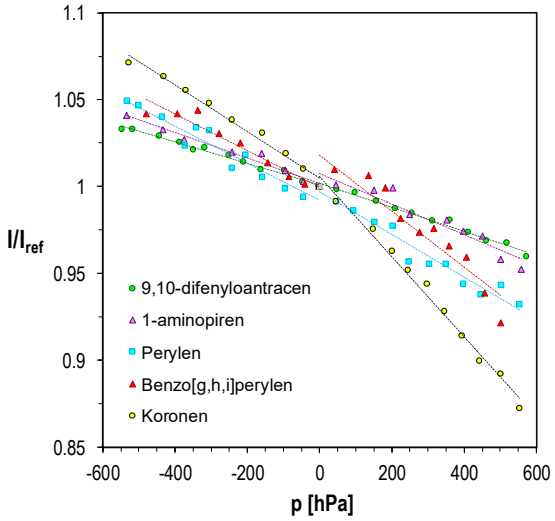


Rys. 72. Przykładowe zmiany widma luminescencji systemu SQ-PSP na bazie matrycy BMA-co-DEGDMA, DOF (25 %mas.), znakowanego sensorem $Eu(NTTA)_3(TOPO)_2$, podczas zmiany ciśnienia w zakresie od -0,5 bar do +0,5 bar w trybie CTM.

Tab. 10. Zestawienie czułości na zmiany ciśnienia systemów SQ-PSP na bazie BMA-co-DEGDMA, DOF (25 %mas.), znakowanych kompleksami europu(III), w zakresie ciśnień od -0,5 bar do +0,5 bar (względem ciśnienia atmosferycznego), wyznaczona w trybie CTM, gdzie: S_P – czułość dla zakresu podciśnienia [%/kPa], S_N – czułość dla zakresu nadciśnienia [%/kPa].

Nazwa sensora	S_P [%/kPa]	S_N [%/kPa]
Seria Eu1		
$Eu(TTA)_3$	0.045	0.048
$Eu(TTA)_3(DPSO)_2$	0.041	0.057
$Eu(TTA)_3(DBSO)_2$	0.19	0.13
$Eu(TTA)_3(TPPO)_2$	0.18	0.25
Seria Eu2		
$Eu(NTTA)_3(Phen)$	0.21	0.20
$Eu(NTTA)_3(DBSO)_2$	0.48	0.45
$Eu(NTTA)_3(DPSO)_2$	0.36	0.22
Seria Eu3		
$Eu(NTTA)_3(TPPO)_2$	0.22	0.19
$Eu(NTTA)_3(TBPO)_2$	0.24	0.24
$Eu(NTTA)_3(TOPO)_2$	0.57	0.50

Następnie badaniom poddano systemy SQ-PSP o matrycy polimerowej na bazie kopolimeru metakrylanu butylu i dimetakrylanu glikolu dietylenowego (BMA-co-DEGDMA), zawierające 25% ftalanu dioktylu (DOF), znakowane węglowodorami aromatycznymi o skondensowanych pierścieniach aromatycznych. Zależności znormalizowanej intensywności luminescencji od ciśnienia w trybie CTM, w zakresie od -0,5 bar do +0,5 bar dla tych systemów przedstawiono na rysunku 73, natomiast czułości tych systemów na zmiany ciśnienia dla zakresu podciśnienia i nadciśnienia zestawiono w tabeli 11. Analizując dane zawarte w tej tabeli można stwierdzić iż wraz ze wzrostem liczby skondensowanych pierścieni aromatycznych w cząsteczkach analizowanych węglowodorów, rośnie czułość na zmiany ciśnienia układów SQ-PSP znakowanych tymi związkami. Na rysunkach 74 i 75 przedstawiono zależność czułości na zmiany ciśnienia wyznaczonej w trybie CTM odpowiednio dla zakresu podciśnienia (do -0,5 bar) oraz nadciśnienia (do +0,5 bar) od ilości wiązań zdelokalizowanych w skondensowanych pierścieniach aromatycznych tych organicznych sensorów luminescencyjnych. Jak można zauważyć, zależności te w obydwu przypadkach można z dobrą dokładnością przybliżyć rosnącą funkcją wykładniczą. Analogiczną postać mają zależności czułości od liczby skondensowanych pierścieni aromatycznych w cząsteczkach tych sensorów. Ze wzrostem liczby pierścieni skondensowanych w cząsteczce, rośnie sztywność oraz wymiary cząsteczki sensora w płaszczyźnie pierścieni. W związku z powyższym, mając na uwadze mechanizm działania wygaszania rozpuszczalnikowego w żelowych matrycach polimerowych, można postawić hipotezę, iż wzrost czułości ze wzrostem liczby skondensowanych pierścieni wynika z faktu iż łatwiej jest ograniczyć swobodę ruchu cząsteczki o większym wymiarze.



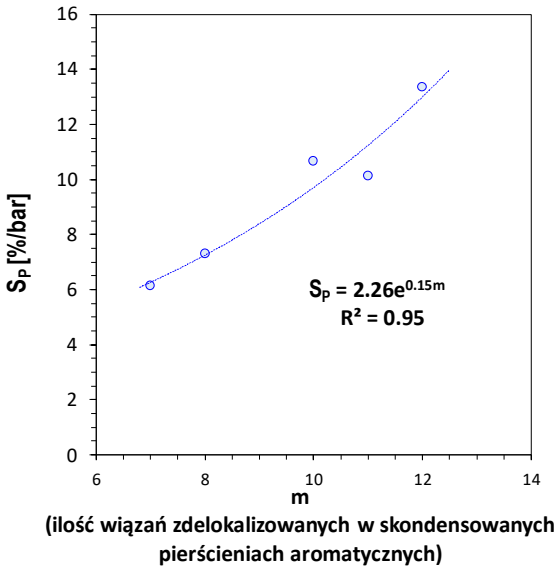
Rys. 73. Zależność znormalizowanej intensywności luminescencji od ciśnienia w trybie CTM, w zakresie od -0,5 bar do +0,5 bar dla systemów SQ-PSP na bazie BMA-co-DEGDMA, DOF (25 %mas.), znakowanych sensorami organicznymi o skondensowanych pierścieniach aromatycznych.

Tab. 11. Zestawienie czułości na zmiany ciśnienia systemów SQ-PSP na bazie BMA-co-DEGDMA, DOF (25 %mas.), znakowanych sensorami organicznymi o skondensowanych pierścieniach aromatycznych, w zakresie ciśnień od -0,5 bar do +0,5 bar (względem ciśnienia atmosferycznego), wyznaczona w trybie CTM, gdzie:

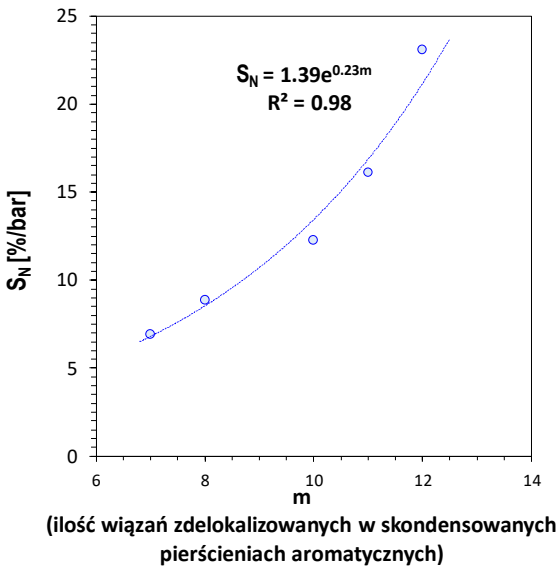
S_P – czułość dla zakresu podciśnienia [%/kPa],

S_N – czułość dla zakresu nadciśnienia [%/kPa].

Nazwa sensora	S_P [%/kPa]	S_N [%/kPa]
9,10-Difenyloantracen	0.061	0.069
1-Aminopiren	0.073	0.089
Perylen	0.11	0.12
Benzo[g,h,i]perylen	0.10	0.16
Koronen	0.13	0.23



Rys. 74. Zależność czułości na zmiany ciśnienia, wyznaczonej w trybie CTM, dla zakresu podciśnienia (do -0,5 bar) od liczby zdelokalizowanych wiązań podwójnych w skondensowanych pierścieniach aromatycznych organicznych sensorów luminescencyjnych, w układach SQ-PSP na bazie BMA-co-DEGDMA, DOF (25 %mas.).



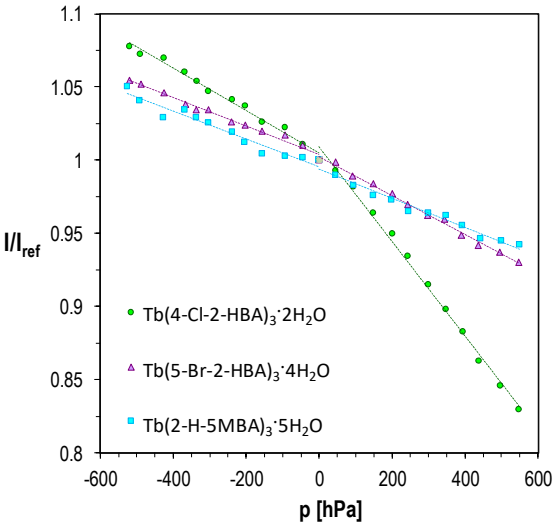
Rys. 75. Zależność czułości na zmiany ciśnienia, wyznaczonej w trybie CTM, dla zakresu nadciśnienia (do 0,5 bar) od ilości zdelokalizowanych wiązań podwójnych w skondensowanych pierścieniach aromatycznych organicznych sensorów luminescencyjnych, w układach SQ-PSP na bazie BMA-co-DEGDMA, DOF (25 %mas.).

W kolejnym etapie prac badaniom poddano systemy SQ-PSP o hydrożelowej matrycy polimerowej na bazie poli(akrylanu 2-hydroksyetylu) (HEA), zawierające 83% wody, znakowane kompleksami terbu(III). Systemy te również podzielono ze względu na rodzaj ligandów organicznych w kompleksach terbu na trzy serie pomiarowe:

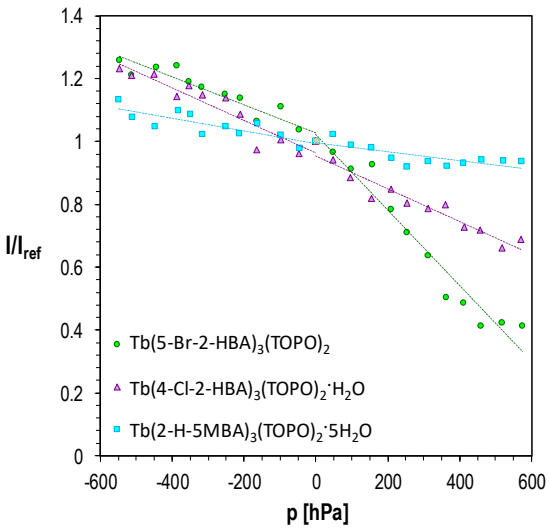
- **Seria Tb1** - systemy SQ-PSP znakowane kompleksami terbu z kwasami salicylowymi;
- **Seria Tb2** - systemy SQ-PSP znakowane kompleksami terbu z kwasami salicylowymi i ligandami fosfinowymi;
- **Seria Tb3** - systemy SQ-PSP znakowane kompleksami terbu z kwasami salicylowymi i fenantroliną.

Dodatkowo przebadano kilka systemów SQ-PSP o analogicznej matrycy hydrożelowej, ale znakowanych prostymi związkami organicznymi, wśród których wysoką czułość na zmiany ciśnienia zarejestrowano również dla systemu znakowanego etylowaną eozyną.

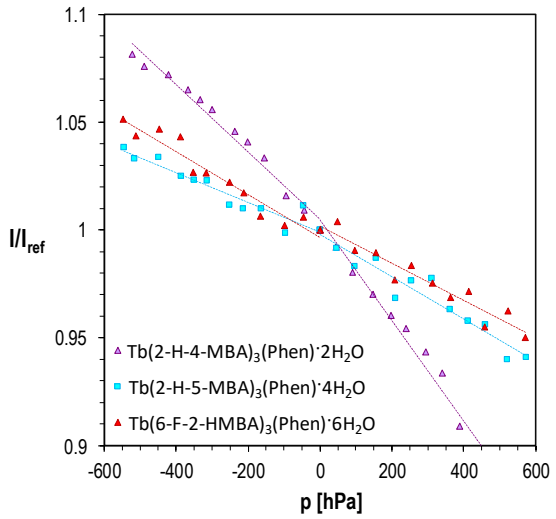
Na rysunkach od 76 do 80 przedstawiono zależność znormalizowanej intensywności luminescencji od ciśnienia w trybie CTM, w zakresie od -0,5 bar do +0,5 bar, odpowiednio dla systemów znakowanych kompleksami terbu(III) należącymi do serii Tb1, Tb2, Tb3 oraz etylowaną eozyną i izotiocyjanianem fluoresceiny. W tabeli 12 zestawiono czułości poszczególnych systemów SQ-PSP na zmiany ciśnienia odpowiednio dla zakresu podciśnienia (S_P) oraz nadciśnienia (S_N), wyznaczone na podstawie tych zależności. Analizując dane przedstawione na wspomnianych wykresach już na pierwszy rzut oka można zauważyć, iż dla każdej z przedstawionych serii systemów znakowanych kompleksami terbu ich czułość na zmiany ciśnienia, zarówno w obszarze podciśnienia jak i nadciśnienia, rośnie wraz ze spadkiem ilości cząsteczek wody hydratacyjnej w kompleksie. Największą różnicę w czułości zaobserwowano dla kompleksów $Tb(4\text{-FM-2-HMBA})_3(Phen)$ oraz $Tb(3\text{-F-2-HMBA})_3(Phen)\cdot 7H_2O$, spośród których pierwszy jest 9-razy oraz 22-razy bardziej czuły od drugiego, odpowiednio w zakresie podciśnienia oraz nadciśnienia. Dodatkowo stosunkowo wysoką czułość rzędu 0.36 [%/kPa] oraz 0,34 [%/kPa] odpowiednio dla zakresu podciśnienia oraz nadciśnienia zarejestrowano w tego typu układach dla systemu znakowanego prostym związkiem organicznym, jakim jest etylowana eozyna. Także wysoką czułość rzędu 0,46 [%/kPa] oraz 0,34 [%/kPa] odpowiednio dla zakresu podciśnienia oraz nadciśnienia zarejestrowano w tego typu układach dla systemu znakowanego izotiocyjanianem fluoresceiny. Jednakże jak zaobserwowano w trakcie pomiarów izotiocyjanian fluoresceiny ulega silnemu fotowybielaniu pod wpływem działania światła UV 365nm. Dlatego rzeczywista czułość systemu SQ-PSP znakowanego tym związkiem na zmiany ciśnienia jest zapewne co najmniej kilkukrotnie mniejsza od przedstawionych wartości, a związek ten nie nadaje się do zastosowania jako sensor w systemach SQ-PSP.



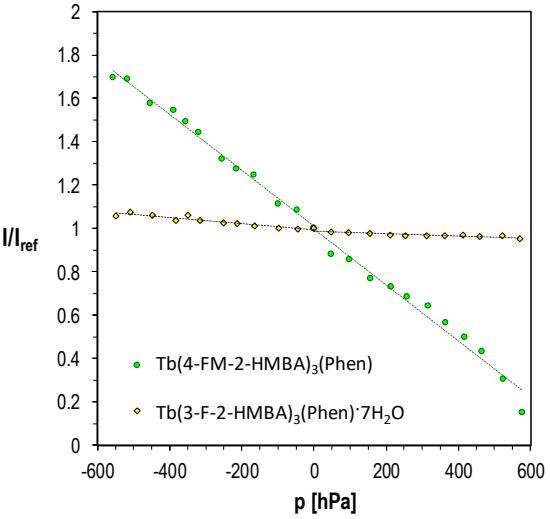
Rys. 76. Zależność znormalizowanej intensywności luminescencji od ciśnienia w trybie CTM, w zakresie od -0,5 bar do +0,5 bar dla systemów SQ-PSP na bazie HEA i H_2O (m_{HEA}:m_{H_2O}=1:5), znakowanych kompleksami terbu z kwasami salicylowymi – seria Tb1.



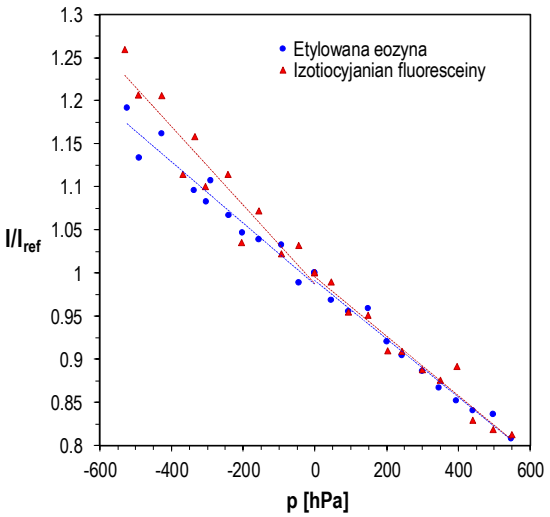
Rys. 77. Zależność znormalizowanej intensywności luminescencji od ciśnienia w trybie CTM, w zakresie od -0,5 bar do +0,5 bar dla systemów SQ-PSP na bazie HEA i H_2O (m_{HEA}:m_{H_2O}=1:5), znakowanych kompleksami terbu z kwasami salicylowymi i ligandami fosfinowymi – seria Tb2.



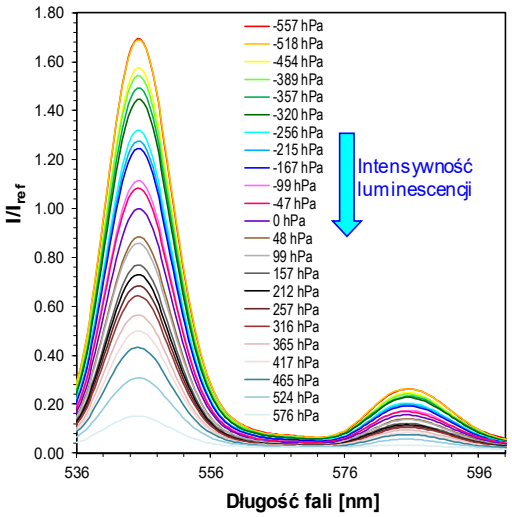
Rys. 78. Zależność znormalizowanej intensywności luminescencji od ciśnienia w trybie CTM, w zakresie od -0,5 bar do +0,5 bar dla systemów SQ-PSP na bazie HEA i H_2O (m_{HEA}:m_{H_2O}=1:5), znakowanych kompleksami terbu z kwasami salicylowymi i fenantroliną – seria Tb3 cz.1.



Rys. 79. Zależność znormalizowanej intensywności luminescencji od ciśnienia w trybie CTM, w zakresie od -0,5 bar do +0,5 bar dla systemów SQ-PSP na bazie HEA i H_2O (m_{HEA}:m_{H_2O}=1:5), znakowanych kompleksami terbu z kwasami salicylowymi i fenantroliną – seria Tb3 cz.2.



Rys. 80. Zależność znormalizowanej intensywności luminescencji od ciśnienia w trybie CTM, w zakresie od -0,5 bar do +0,5 bar dla systemów SQ-PSP na bazie HEA+H_2O (m_{HEA}:m_{H_2O}=1:5), znakowanych etylowaną eozyną oraz izotiocyjanianem fluoresceiny.



Rys. 81. Zmiana widma luminescencji systemu SQ-PSP na bazie matrycy HEA + H_2O (m_{HEA}:m_{H_2O}=1:5), znakowanego sensorem Tb(4-FM-2-HMBA)$_3$(Phen), podczas zmiany ciśnienia w zakresie od -0,5 bar do +0,5 bar w trybie CTM.

Tab. 12. Zestawienie czułości na zmiany ciśnienia systemów SQ-PSP na bazie HEA+H_2O (m_{HEA}:m_{H_2O}=1:5), znakowanych kompleksami terbu oraz prostymi związkami organicznymi w zakresie ciśnień od -0,5 bar do +0,5 bar (względem ciśnienia atmosferycznego), wyznaczonych w trybie CTM, gdzie:

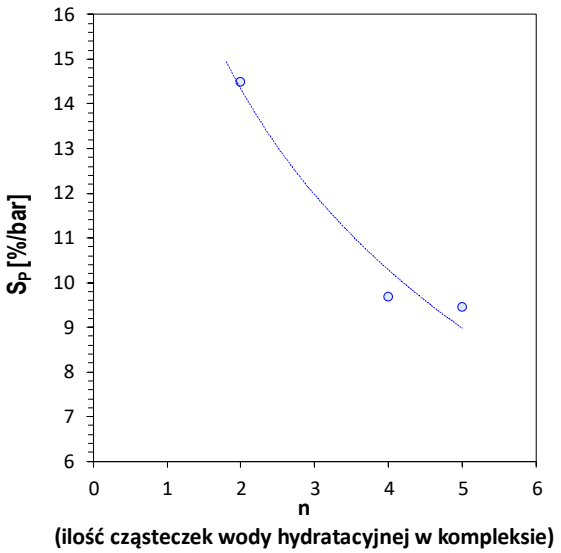
S_P – czułość dla zakresu podciśnienia [%/kPa],

S_N – czułość dla zakresu nadciśnienia [%/kPa].

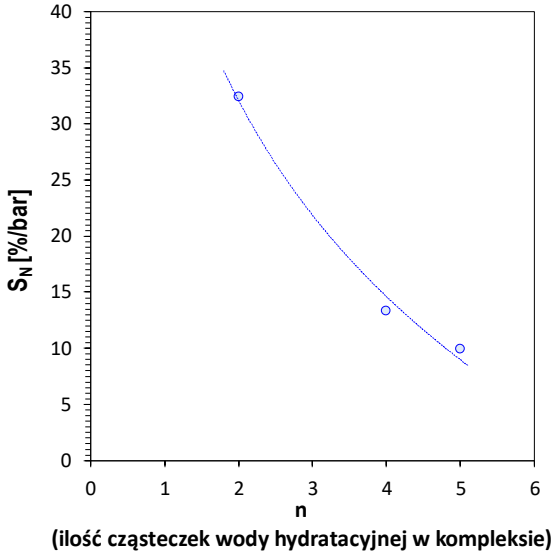
Sensor	S_P [%/kPa]	S_N [%/kPa]
Seria Tb1		
Tb(4-Cl-2-HBA)$_3$·2H_2O	0.14	0.32
Tb(5-Br-2-HBA)$_3$·4H_2O	0.10	0.13
Tb(2-H-5MBA)$_3$·5H_2O	0.094	0.10
Seria Tb2		
Tb(5-Br-2-HBA)$_3$(TOPO)$_2$	0.44	1.20
Tb(4-Cl-2-HBA)$_3$(TOPO)$_2$·H_2O	0.52	0.52
Tb(2-H-5MBA)$_3$(TOPO)$_2$·5H_2O	0.20	0.14
Seria Tb3		
Tb(4-FM-2-HMBA)$_3$(Phen)	1.29	1.29
Tb(2-H-4-MBA)$_3$(Phen)·2H_2O	0.16	0.23
Tb(2-H-5-MBA)$_3$(Phen)·4H_2O	0.069	0.10
Tb(6-F-2-HMBA)$_3$(Phen)·6H_2O	0.10	0.086
Tb(3-F-2-HMBA)$_3$(Phen)·7H_2O	0.14	0.057
Seria EE		
Etylowana eozyna	0.36	0.34

Izotiocyjanian fluoresceiny	0.46	0.34

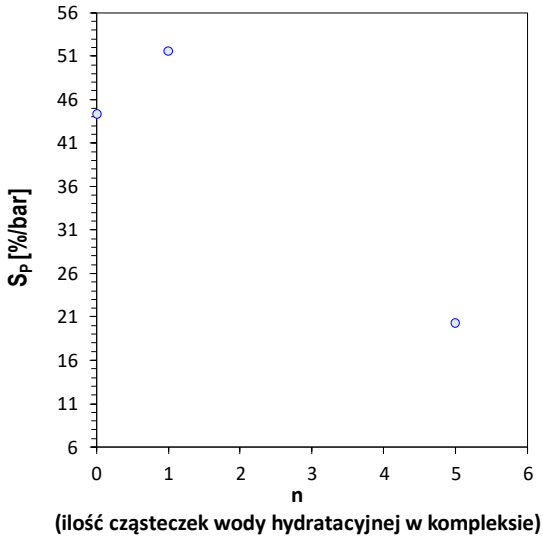
W oparciu o dane zestawione w tabeli 12, na rysunkach o numerach od 82 do 87 przedstawiono zależności czułości na zmiany ciśnienia analizowanych systemów SQ-PSP od ilości cząsteczek wody hydratacyjnej w cząsteczkach kompleksów terbu. Jak można zauważyć, praktycznie dla każdej z analizowanych serii kompleksów terbu (Tb1, Tb2, Tb3) czułość na zmiany ciśnienia systemów SQ-PSP rośnie ze spadkiem ilości cząsteczek wody hydratacyjnej w cząsteczce sensora. Ponieważ taką samą zależność zaobserwowano dla wszystkich trzech analizowanych serii kompleksów terbu, można z dużym prawdopodobieństwem stwierdzić, iż będzie ona prawdziwa także dla innych analizowanych kompleksów terbu.



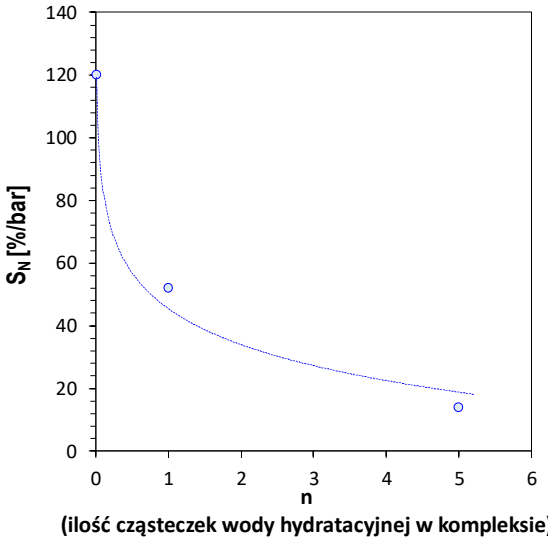
Rys. 82. Zależność czułości na zmiany ciśnienia w trybie CTM dla zakresu podciśnienia (do -0,5 bar), od ilości cząsteczek wody hydratacyjnej przypadających na jedną cząsteczką sensora luminescencyjnego z rodziny kompleksów terbu z kwasami salicylowymi (seria Tb1), w układach SQ-PSP na bazie HEA+H_2O (m_{HEA}:m_{H_2O}=1:5).



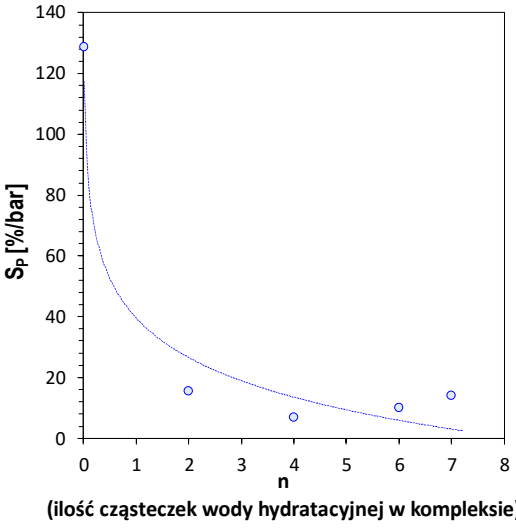
Rys. 83. Zależność czułości na zmiany ciśnienia w trybie CTM dla zakresu nadciśnienia (do 0,5 bar), od ilości cząsteczek wody hydratacyjnej przypadających na jedną cząsteczką sensora luminescencyjnego z rodziny kompleksów terbu z kwasami salicylowymi (seria Tb1) w układach SQ-PSP na bazie HEA+H_2O (m_{HEA}:m_{H_2O}=1:5).



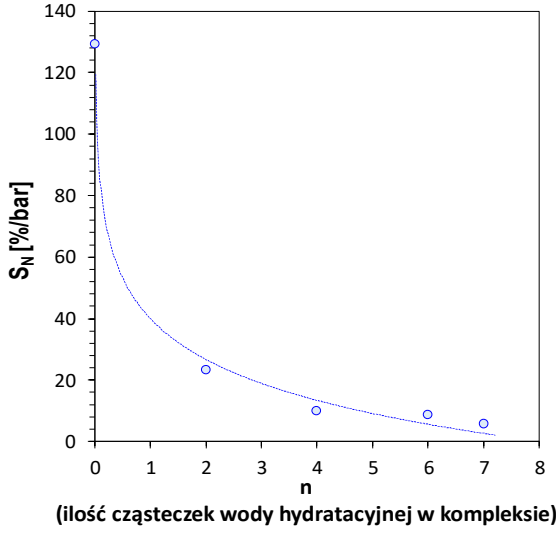
Rys. 84. Zależność czułości na zmiany ciśnienia w trybie CTM dla zakresu podciśnienia (do -0,5 bar) od ilości cząsteczek wody hydratacyjnej przypadających na jedną cząsteczką sensora luminescencyjnego z rodziny kompleksów terbu z kwasami salicylowymi i ligandami fosfinowymi (seria Tb2) w układach SQ-PSP na bazie HEA+H_2O (m_{HEA}:m_{H_2O}=1:5).



Rys. 85. Zależność czułości na zmiany ciśnienia wyznaczonej w trybie CTM dla zakresu nadciśnienia (do 0,5bar) od ilości cząsteczek wody hydratacyjnej przypadających na jedną cząsteczką sensora luminescencyjnego z rodziny kompleksów terbu z kwasami salicylowymi i ligandami fosfinowymi (seria Tb2) w układach SQ-PSP na bazie HEA+H_2O (m_{HEA}:m_{H_2O}=1:5).



Rys. 86. Zależność czułości na zmiany ciśnienia w trybie CTM dla zakresu podciśnienia (do -0,5 bar) od ilości cząsteczek wody hydratacyjnej przypadających na jedną cząsteczką sensora luminescencyjnego z rodziny kompleksów terbu z kwasami salicylowymi i fenantroliną (seria Tb3) w układach SQ-PSP na

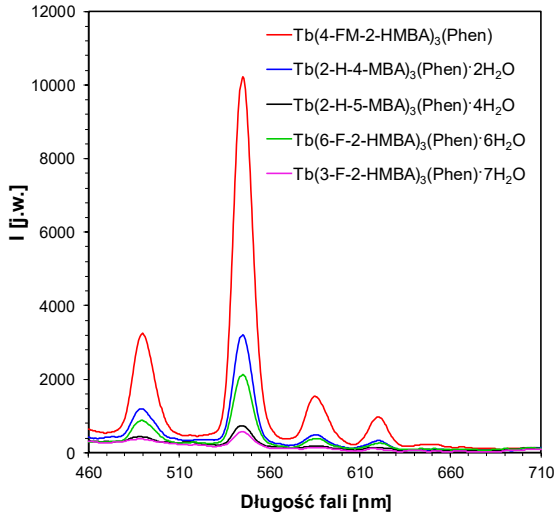


Rys. 87. Zależność czułości na zmiany ciśnienia wyznaczonej w trybie CTM dla zakresu nadciśnienia (do 0,5 bar) od ilości cząsteczek wody hydratacyjnej przypadających na jedną cząsteczką sensora luminescencyjnego z rodziny kompleksów terbu z kwasami salicylowymi i

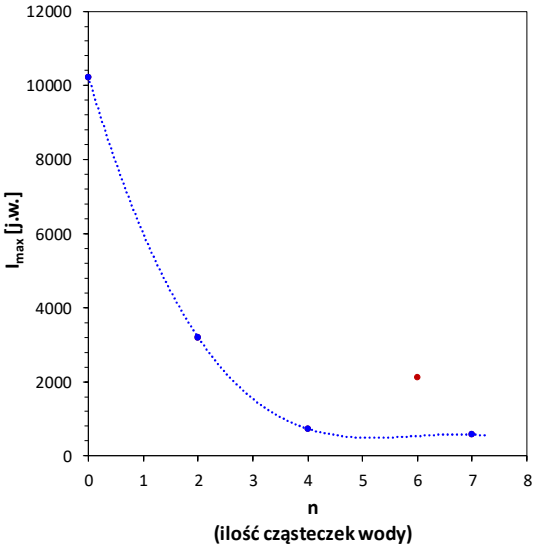
bazie HEA+H_2O (m_{HEA}:m_{H_2O}=1:5).

fenantroliną (seria Tb3) w układach SQ-PSP na bazie HEA+H_2O (m_{HEA}:m_{H_2O}=1:5).

Można postawić hipotezę, iż spadek czułości systemów SQ-PSP na zmiany ciśnienia ze wzrostem ilości cząsteczek wody hydratacyjnej w kompleksach terbu, stosowanych jako sensory luminescencyjne w tych systemach, wynika z faktu, iż woda hydratacyjna zawarta w kompleksach terbu silnie wygasza luminescencję tych kompleksów. Można to zauważyć porównując widma luminescencji kompleksów terbu w systemach SQ-PSP bez przyłożonego ciśnienia różnicowego. Takie widma dla kompleksów terbu z serii Tb3 zestawiono na rysunku 88. Jak widzimy, wraz ze wzrostem ilości cząsteczek wody w kompleksach terbu, spada intensywność luminescencji tych związków. Zależność maksymalnej intensywności luminescencji od ilości cząsteczek wody oraz zależności czułości systemów znakowanych kompleksami terbów z serii Tb3 od maksymalnej intensywności luminescencji analizowanych kompleksów terbu, mierzonej w tych samych warunkach, dla zakresu podciśnienia oraz nadciśnienia, przedstawiono odpowiednio na rysunku 90, 91 i 92. Można więc przypuszczać iż luminescencja kompleksów terbu zawierających cząsteczki wody hydratacyjnej jest już mocno wygaszona przez te cząsteczki, co powoduje osłabienie czułości tych sensorów na zjawisko rozpuszczalnikowego wygaszania luminescencji przez kolejne cząsteczki wody zastosowanej jako rozpuszczalnik. Możliwe, iż cząsteczki kompleksów terbu, zawierających dużo cząsteczek wody hydratacyjnej, są już nią na tyle mocno otoczone, że zbliżanie do nich kolejnych cząsteczek wody (z matrycy hydrożelowej), które mogłyby jeszcze bardziej wygasić luminescencję terbu, już nie przynosi takiego efektu jak w przypadku bezwodnych kompleksów.



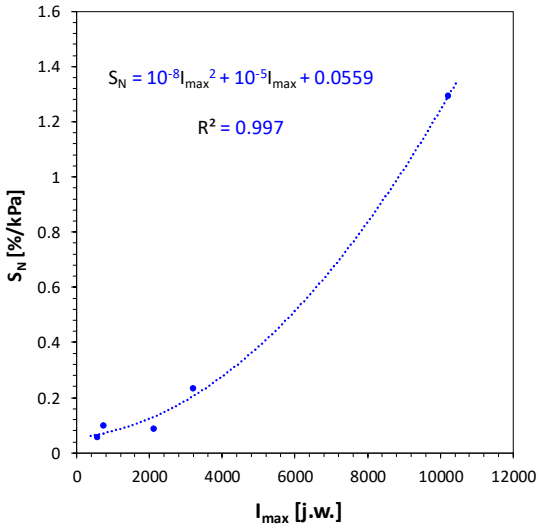
Rys. 88. Widma luminescencji systemów SQ-PSP na bazie HEA i H_2O (m_{HEA}:m_{H_2O}=1:5), znakowanych kompleksami terbu z kwasami salicylowymi i fenantroliną (seria Tb3) pod ciśnieniem atmosferycznym, zarejestrowane w



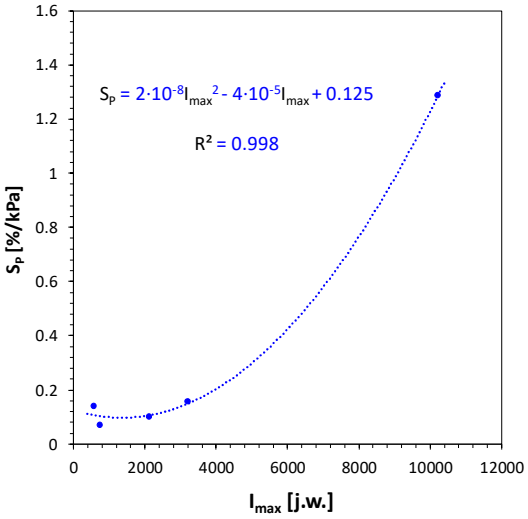
Rys. 89. Zależność maksymalnej intensywności luminescencji od ilości cząsteczek wody hydratacyjnej przypadających na jedną cząsteczką sensora luminescencyjnego w systemach SQ-PSP na bazie HEA i H_2O (m_{HEA}:m_{H_2O}=1:5),

takich samych warunkach otoczenia i przy jednakowej intensywność światła wzbudzenia o długości fali 365nm.

znakowanych kompleksami terbu z kwasami salicylowymi i fenantroliną (seria Tb3). Pomiary wykonane pod ciśnieniem atmosferycznym, w takich samych warunkach otoczenia i przy jednakowej intensywność światła wzbudzenia o długości fali 365nm.

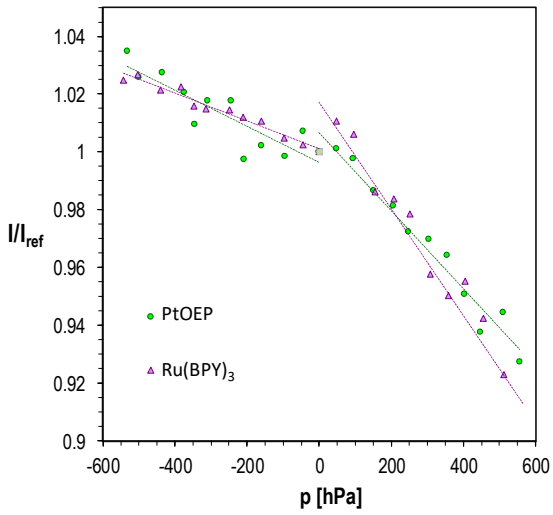


Rys. 90. Zależność czułości na zmiany ciśnienia w trybie CTM dla zakresu nadciśnienia (do 0,5 bar), od maksymalnej intensywności luminescencji systemów SQ-PSP na bazie HEA i H_2O (m_{HEA}:m_{H_2O}=1:5), znakowanych kompleksami terbu z kwasami salicylowymi i fenantroliną (seria Tb3).



Rys. 91. Zależność czułości na zmiany ciśnienia w trybie CTM dla zakresu podciśnienia (do -0,5 bar), od maksymalnej intensywności luminescencji systemów SQ-PSP na bazie HEA i H_2O (m_{HEA}:m_{H_2O}=1:5), znakowanych kompleksami terbu z kwasami salicylowymi i fenantroliną (seria Tb3).

Na rysunku 92 przedstawiono zależność znormalizowanej intensywności luminescencji od ciśnienia w trybie CTM, w zakresie od -0,5 bar do +0,5 bar dla systemów SQ-PSP na bazie BMA-co-DEGDMA, DOF (25 %mas.), znakowanych kompleksami metali szlachetnych stosowanymi w komercyjnie dostępnych systemach PSP [50]. W tabeli 13 zestawiono natomiast wyznaczone czułości tych układów na zmiany ciśnienia. Jak można zauważyć, czułość większości z wcześniej przedstawionych systemów SQ-PSP jest wielokrotnie wyższa niż czułość analizowanych systemów znakowanych kompleksami platyny i rutenu. Można więc stwierdzić, iż kompleksy platyny i rutenu są stosunkowo mało wrażliwe na zjawisko rozpuszczalnikowego wygaszania luminescencji.



Rys. 92. Zależność znormalizowanej intensywności luminescencji od ciśnienia w trybie CTM, dla systemów SQ-PSP na bazie BMA-co-DEGDMA, DOF (25 %mas.), znako-wanych kompleksami metali szlachetnych.

Tab. 13. Zestawienie czułości na zmiany ciśnienia systemów SQ-PSP na bazie BMA-co-DEGDMA, DOF (25 %mas.), znakowanych kompleksami metali szlachetnych, w zakresie ciśnień od -0,5 bar do +0,5 bar (względem ciśnienia atmosferycznego), wyznaczona w trybie CTM, gdzie:

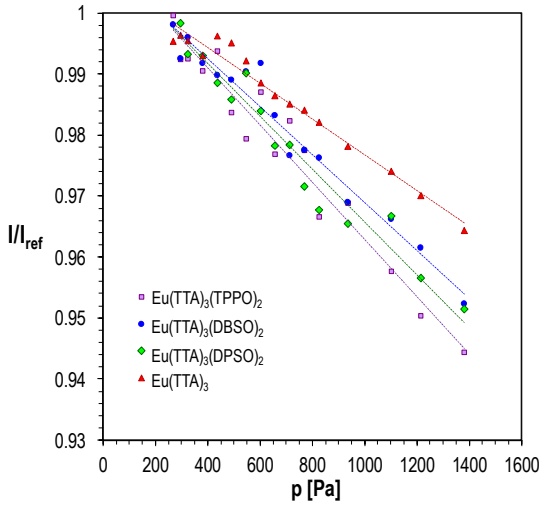
S_P – czułość dla zakresu podciśnienia [%/kPa],

S_N – czułość dla zakresu nadciśnienia [%/kPa].

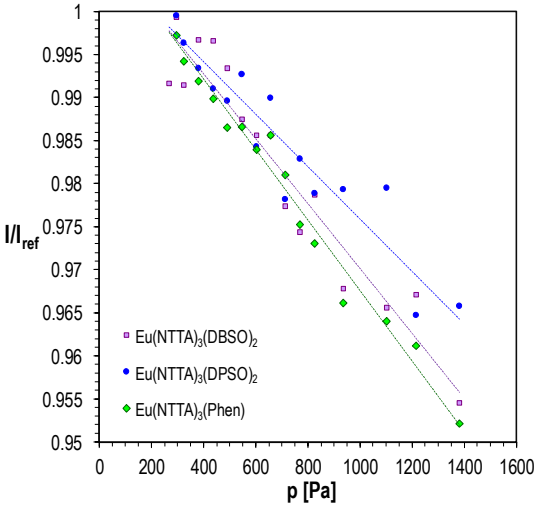
Sensor	S_P [%/kPa]	S_N [%/kPa]
PtOEP	0.063	0.13
$Ru(Bpy)_3$	0.048	0.18

5.5.5. Badanie wpływu struktury sensorów luminescencyjnych i rodzaju matrycy polimerowej na czułość systemów SQ-PSP w trybie VTM

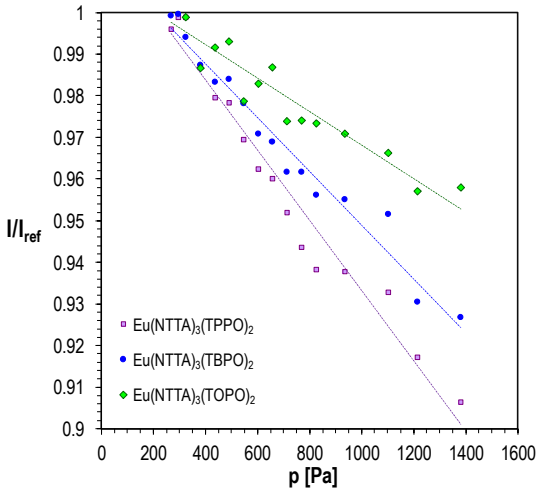
Na rysunkach 93, 94, 95 przedstawiono zależność znormalizowanej intensywności luminescencji od ciśnienia w trybie VTM, w zakresie od -0,5 bar do +0,5 bar dla systemów SQ-PSP na bazie BMA-co-DEGDMA, DOF (25 %mas.), znakowanych odpowiednio kompleksami europu z serii Eu1, Eu2 oraz Eu3. W tabeli 14 zestawiono czułości wyznaczone dla tych systemów w trybie VTM. Jak można łatwo zauważyć, w trybie VTM czułość na zmiany ciśnienia wszystkich analizowanych systemów znakowanych kompleksami europu jest wielokrotnie (od 10-razy nawet do 100-razy) wyższa niż czułość w trybie CTM. Wynika to zapewne ze zmiany grubości próbki pod wpływem ciśnienia. Czułości tych systemów w trybie VTM nieznacznie różnią się między sobą, z wyjątkiem systemów znakowanych sensorami z serii Eu3 takimi jak $Eu(NTTA)_3(TPPO)_2$ oraz $Eu(NTTA)_3(TBPO)_2$, które wykazują ok. 2-razy większą czułość od pozostałych systemów. Ze względu na dużą różnorodność struktur, ciężko jednak byłoby wykazać jakąś silną zależność czułości na zmiany ciśnienia w trybie VTM od struktury stosowanych sensorów z rodziny kompleksów europu(III).



Rys. 93. Zależność znormalizowanej intensywności luminescencji od ciśnienia w trybie VTM, dla systemów SQ-PSP na bazie BMA-co-DEGDMA, DOF (25 %mas.), znakowanych pochodnymi [tris(4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)butan-1,3-diono)]europu(III) – seria Eu1.



Rys. 94. Zależność znormalizowanej intensywności luminescencji od ciśnienia w trybie VTM, dla systemów SQ-PSP na bazie BMA-co-DEGDMA, DOF (25 %mas.), znakowanych pochodnymi [tris(4,4,4-trifluoro-1-(2-naftylo)-butan-1,3-diono)]europu(III) – seria Eu2.



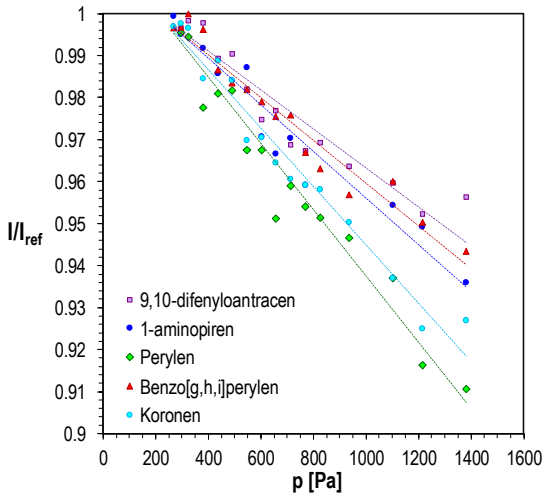
Rys. 95. Zależność znormalizowanej intensywności luminescencji od ciśnienia w trybie VTM, dla systemów SQ-PSP na bazie BMA-co-DEGDMA, DOF (25 %mas.), znakowanych pochodnymi [tris(4,4,4-trifluoro-1-(2-naftylo)butan-1,3-diono)]europu(III) z tlenkami fosfin – seria Eu3.

Tab. 14. Zestawienie czułości (S) na zmiany ciśnienia w trybie VTM systemów SQ-PSP na bazie BMA-co-DEGDMA, DOF (25 %mas.), znakowanych kompleksami europu(III).

Sensor	S [%/kPa]
Seria Eu1	
$Eu(TTA)_3$	4.70
$Eu(TTA)_3(DPSO)_2$	3.93
$Eu(TTA)_3(DBSO)_2$	4.34
$Eu(TTA)_3(TPPO)_2$	2.94
Seria Eu2	
$Eu(NTTA)_3(Phen)$	3.78
$Eu(NTTA)_3(DBSO)_2$	3.06
$Eu(NTTA)_3(DPSO)_2$	4.10
Seria Eu3	
$Eu(NTTA)_3(TPPO)_2$	8.46
$Eu(NTTA)_3(TBPO)_2$	6.48
$Eu(NTTA)_3(TOPO)_2$	4.03

Podobne wnioski można wysunąć analizując zależność znormalizowanej intensywności luminescencji od ciśnienia w trybie VTM, dla systemów SQ-PSP znakowanych sensorami organicznymi o skondensowanych pierścieniach aromatycznych oraz kompleksami metali

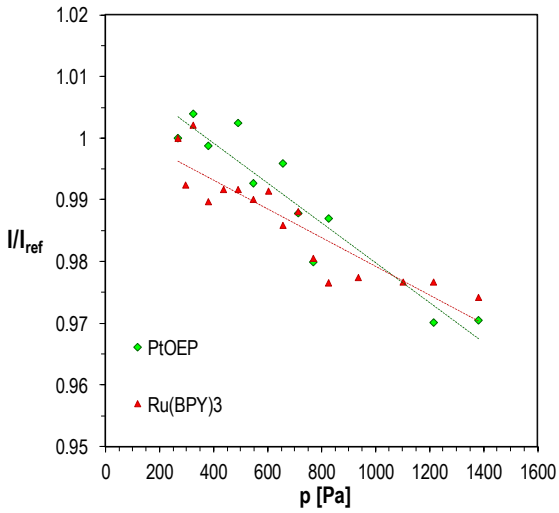
szlachetnych, przedstawione odpowiednio na rysunkach 96, 97. Czułość tych układów w trybie VTM nie różni się znacząco w obrębie jednej serii sensorów luminescencyjnych i jest również znacząco większa od czułości wyznaczonej dla poszczególnych układów w trybie CTM (ok. 15-razy dla systemów znakowanych kompleksami metali szlachetnych i nawet 60-razy w przypadku systemów znakowanych węglowodorami poliaromatycznymi). W przypadku systemów znakowanych węglowodorami poliaromatycznymi, najbardziej czuły system znakowany perylenem jest zaledwie 1,7-razy bardziej czuły od najmniej czułego systemu SQ-PSP znakowanego 9,10-difenyloantracenem. Natomiast system znakowany PtOEP jest tylko 1,4-razy bardziej czuły od systemu znakowanego kompleksem $Ru(Bpy)_3$. Zatem można wywnioskować, że w trybie VTM czułość systemów PSP na bazie BMA-co-DEGDMA, DOF (25 %mas.) tylko w nieznacznym stopniu zależy od struktury użytego sensora. Wynika to z faktu, iż dominujący wpływ na czułość systemów SQ-PSP w trybie VTM ma zjawisko zmiany grubości próbki pod wpływem przyłożonego ciśnienia, a występujące równolegle zjawiska wygaszania rozpuszczalnikowego lub/i tlenowego są zbyt mało intensywne aby w znaczący sposób wpłynąć na całkowitą czułość układu. Ponadto, warto zaznaczyć, iż w przypadku wszystkich analizowanych systemów SQ-PSP na bazie matrycy BMA-co-DEGDMA, DOF (25 %mas.), zależność ich znormalizowanej intensywności luminescencji od ciśnienia w trybie VTM, pomimo dosyć dużego rozrzutu punktów pomiarowych, który wynika ze sposobu prowadzenia pomiarów (ręczna zmiana obciążenia), ma postać praktycznie liniową w całym rozważanym zakresie ciśnień.



Rys. 96. Zależność znormalizowanej intensywności luminescencji od ciśnienia w trybie VTM, dla systemów SQ-PSP na bazie BMA-co-DEGDMA, DOF (25 %mas.), znakowanych sensorami organicznymi o skondensowanych pierścieniach aromatycznych.

Tab. 15. Zestawienie czułości (S) na zmiany ciśnienia w trybie VTM systemów SQ-PSP na bazie BMA-co-DEGDMA, DOF (25 %mas.), znakowanych sensorami organicznymi o skondensowanych pierścieniach aromatycznych.

Sensor	S [%/kPa]
9,10-difenyloantracen	4.65
1-aminopiren	5.57
Perylen	7.92
Benzo[g,h,i]perylen	5.11
Koronen	6.98



Rys. 97. Zależność znormalizowanej intensywności luminescencji od ciśnienia w trybie VTM, dla systemów SQ-PSP na bazie BMA-co-DEGDMA, DOF (25 %mas.), znakowanych kompleksami metali szlachetnych.

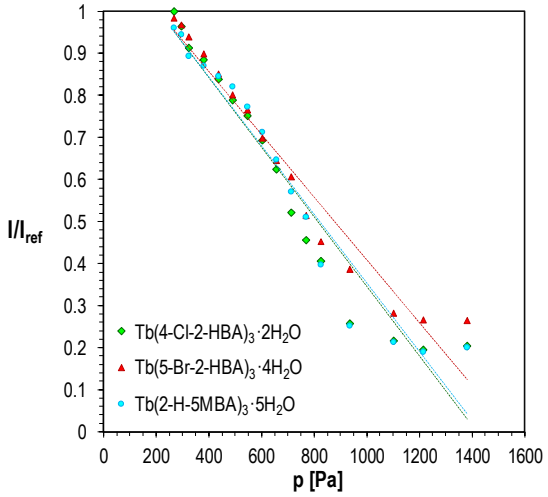
Tab. 16. Zestawienie czułości (S) na zmiany ciśnienia w trybie VTM systemów SQ-PSP na bazie BMA-co-DEGDMA, DOF (25 %mas.), znakowanych kompleksami metali szlachetnych.

Sensor	S [%/kPa]
PtOEP	3.24
$Ru(Bpy)_3$	2.34

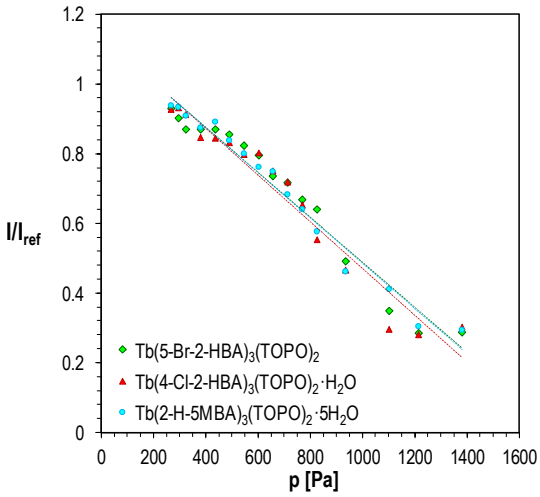
Odmienną sytuację możemy zaobserwować w przypadku systemów SQ-PSP na bazie HEA+H_2O (m_{HEA}:m_{H_2O} = 1:5), znakowanych kompleksami terbu. Zależność znormalizowanej intensywności luminescencji od ciśnienia w trybie VTM dla tych systemów przedstawiono na rysunkach od 98 do 100. Dodatkowo na rysunku 101 przedstawiono analogiczną zależność dla systemu znakowanego etylowaną eozyną oraz izotiocyjanianem fluoresceiny. Natomiast czułości tych systemów na zmiany ciśnienia w trybie VTM zestawiono w tabeli 17. Można łatwo zauważyć, iż w przypadku wszystkich analizowanych systemów na bazie hydrożeli HEA+H_2O, znakowanych zarówno kompleksami terbu, jak również etylowaną eozyną, ich czułość na zmiany ciśnienia jest dużo większa zarówno od czułości analogicznych systemów w trybie CTM, jak również od czułości w trybie VTM dla wcześniej analizowanych systemów na bazie matrycy BMA-co-DEGDMA, DOF (25 %mas.). Można przypuszczać, iż czułość systemów SQ-PSP na bazie HEA+H_2O w trybie VTM jest znacząco większa do czułości systemów na bazie BMA-co-DEGDMA, DOF ze względu na ponad 3-krotnie większą zawartość rozpuszczalnika (wody) w przypadku systemów HEA+H_2O, a w konsekwencji także dużo większą elastyczność takiej matrycy. Oczywiście bardziej elastyczna powłoka żelowa SQ-PSP łatwiej zmienia swoją grubość podczas zmiany ciśnienia wywieranego na jej powierzchnię. Dominujący efekt zmiany grubości próbki na zmianę odpowiedzi układu sensorycznego pod wpływem zmiany ciśnienia można zauważyć w szczególności dla systemów znakowanych kompleksami terbu z serii Tb1 i Tb2, dla których zależność znormalizowanej intensywności luminescencji od ciśnienia w trybie VTM ma prawie identyczny przebieg niezależnie od zastosowanego sensora. Warto zauważyć, iż dla systemów z serii Tb1 i Tb2 zależność tą można z dobrą dokładnością przybliżyć funkcją liniową jedynie dla zakresu nadciśnienia poniżej 1 kPa (względem ciśnienia atmosferycznego). Powyżej tej wartości

nadciśnienia, znormalizowana intensywności luminescencji praktycznie nie zmienia się ze zmianą ciśnienia.

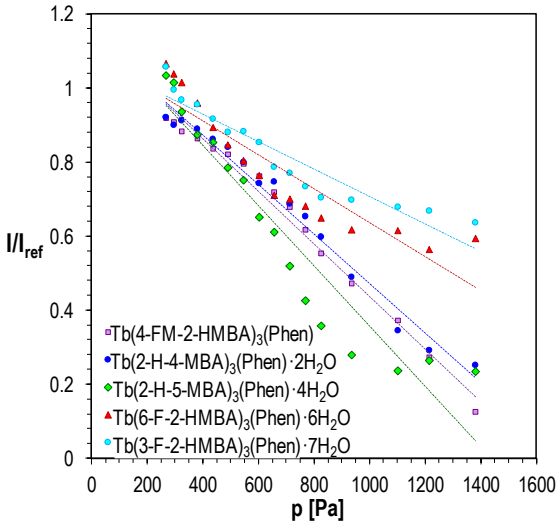
Nieco odmiennie wygląda zależność znormalizowanej intensywności luminescencji od ciśnienia dla systemów znakowanych sensorami z gruby Tb3. W tym przypadku czułość systemów SQ-PSP na zmiany ciśnienia różni się w zależności od ilości cząsteczek wody w strukturze zastosowanego sensora luminescencyjnego, wahając się w zakresie od 37%/kPa dla sensora $Tb(3\text{-}F\text{-}2\text{-}HMBA)_3(Phen)\cdot 7H_2O$ do 81%/kPa dla sensora $Tb(2\text{-}H\text{-}5\text{-}MBA)_3(Phen)\cdot 4H_2O$. Można wyznaczyć zależność czułości tych systemów na zmiany ciśnienia w trybie VTM od ilości cząsteczek wody hydratacyjnej przypadających na jedną cząsteczką sensora, która przyjmuje postać funkcji liniowej. Jedynie wynik uzyskany dla systemu znakowanego sensorem $Tb(2\text{-}H\text{-}5\text{-}MBA)_3(Phen)\cdot 4H_2O$ znacznie odbiega od tej zależności, co sugeruje wystąpienie grubego błędu pomiaru dla tego systemu. Można również zauważyć, iż opisana zależność czułości systemu PSP od ilości cząsteczek wody hydratacyjnej w trybie VTM jest zależnością słabszą niż w przypadku trybu CTM. Można więc postawić hipotezę, iż na czułość tych systemów SQ-PSP w trybie VTM porównywalny wpływ ma zjawisko zmiany grubości próbki pod wpływem zmiany ciśnienia, jak również inne potencjalnie równolegle występujace w tych układach zjawiska takie jak rozpuszczalnikowe wygaszanie luminescencji sensora. Ponadto, podobnie jak dla pozostałych serii systemów SQ-PSP znakowanych kompleksami terbu, również w przypadku serii Tb3 zależność znormalizowanej intensywności luminescencji od ciśnienia w trybie VTM można przybliżyć funkcją liniowa jedynie dla zakresu nadciśnienia dochodzącego do ok. 1kPa (względem ciśnienia atmosferycznego). Powyżej tej wartości nadciśnienia czułość większości systemów z serii Tb3 na zmiany ciśnienia w trybie VTM znacząco spada.



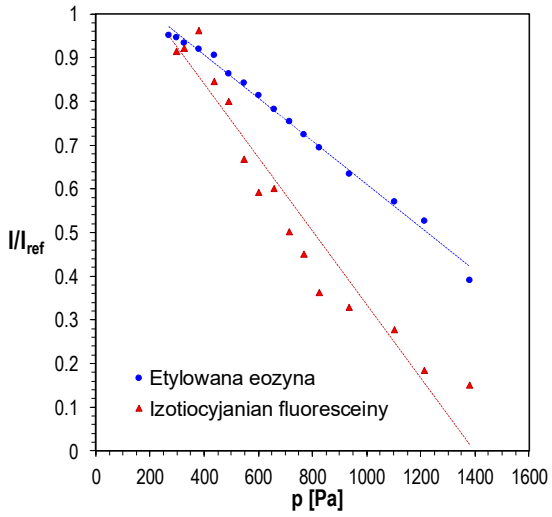
Rys. 98. Zależność znormalizowanej intensywności luminescencji od ciśnienia w trybie VTM, dla systemów SQ-PSP na bazie $HEA+H_2O$ (m_{HEA}:m_{H_2O}=1:5), znakowanych kompleksami terbu z kwasami salicylowymi – seria Tb1.



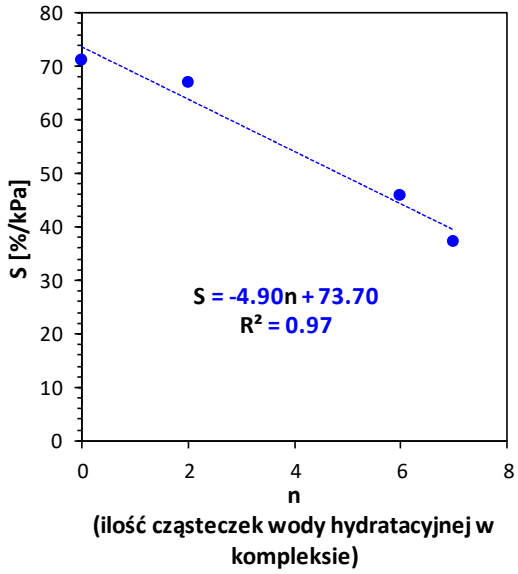
Rys. 99. Zależność znormalizowanej intensywności luminescencji od ciśnienia w trybie VTM, dla systemów SQ-PSP na bazie $HEA+H_2O$ (m_{HEA}:m_{H_2O}=1:5), znakowanych kompleksami terbu z kwasami salicylowymi i ligandami fosfinowymi – seria Tb2.



Rys. 100. Zależność znormalizowanej intensywności luminescencji od ciśnienia w trybie VTM, dla systemów SQ-PSP na bazie HEA+H_2O (m_{HEA}:m_{H_2O}=1:5), znakowanych kompleksami terbu z kwasami salicylowymi i fenantroliną – seria Tb3.



Rys. 101. Zależność znormalizowanej intensywności luminescencji od ciśnienia w trybie VTM, dla systemów SQ-PSP na bazie HEA+H_2O (m_{HEA}:m_{H_2O}=1:5), znakowanych etylowaną eozyną oraz izotiocyjanianem fluoresceiny.



Rys. 102. Zależność czułości na zmiany ciśnienia w trybie VTM od ilości cząsteczek wody skompleksowanych z jedną cząsteczką sensora, dla systemów SQ-PSP na bazie HEA+H_2O (m_{HEA}:m_{H_2O}=1:5), znakowanych kompleksami terbu z kwasami salicylowymi i fenantroliną – seria Tb3.

Tab. 17. Zestawienie czułości na zmiany ciśnienia (S) w trybie VTM, dla systemów SQ-PSP na bazie HEA+H_2O (m_{HEA}:m_{H_2O}=1:5), znakowanych kompleksami terbu oraz prostymi związkami organicznymi.

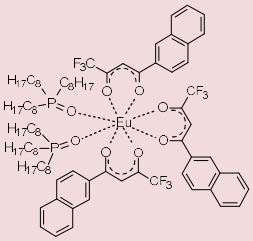
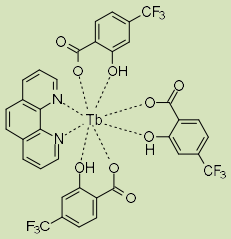
Nazwa sensora	S_P [%/kPa]
Seria Tb1	
$Tb(4\text{-}Cl\text{-}2\text{-}HBA)_3 \cdot 2H_2O$	82.9
$Tb(5\text{-}Br\text{-}2\text{-}HBA)_3 \cdot 4H_2O$	74.9
$Tb(2\text{-}H\text{-}5MBA)_3 \cdot 5H_2O$	81.8
Seria Tb2	
$Tb(5\text{-}Br\text{-}2\text{-}HBA)_3(TOPO)_2$	64.8
$Tb(4\text{-}Cl\text{-}2\text{-}HBA)_3(TOPO)_2 \cdot H_2O$	67.1
$Tb(2\text{-}H\text{-}5MBA)_3(TOPO)_2 \cdot 5H_2O$	65.2
Seria Tb3	
$Tb(4\text{-}FM\text{-}2\text{-}HMBA)_3(Phen)$	73.3
$Tb(2\text{-}H\text{-}4\text{-}MBA)_3(Phen) \cdot 2H_2O$	66.9
$Tb(2\text{-}H\text{-}5\text{-}MBA)_3(Phen) \cdot 4H_2O$	81.5
$Tb(6\text{-}F\text{-}2\text{-}HMBA)_3(Phen) \cdot 6H_2O$	46.0
$Tb(3\text{-}F\text{-}2\text{-}HMBA)_3(Phen) \cdot 7H_2O$	37.1

Seria EE	
Etylowana eozyna	48.4
Izotiocyjanian fluoresceiny	84.2

5.5.6. Wybór reprezentatywnych systemów SQ-PSP do dalszych badań

W kolejnym etapie badań, na podstawie przeprowadzonych kalibracji ciśnieniowych w trybie CTM oraz VTM wszystkich analizowanych systemów SQ-PSP, wybrano spośród nich trzy systemy o najlepszych parametrach użytkowych (najwyższej czułości spośród systemów danego typu), w celu poddania ich dalszym badaniom mającym na celu zbadanie wpływu takich parametrów jak rodzaj i zawartość rozpuszczalnika czy stężenie sensora luminescencyjnego na ich czułość. Skład oraz charakterystykę wybranych systemów przedstawiono w tabeli 18.

Tab. 18. Zestawienie wybranych systemów SQ-PSP.

Akronim	PSP-Eu1	PSP-PIER1	PSP-Tb1
Sensor	 $Eu(NTTA)_3(TOPO)_2$	Koronen	 $Tb(4\text{-}FM\text{-}2\text{-}HMBA)_3(Phen)$
Matryca polimerowa	BMA-co-DEGDMA	BMA-co-DEGDMA	HEA
Rozpuszczalnik	DOF	DOF	H_2O

5.5.7. Badanie wpływu rodzaju matrycy polimerowej i rozpuszczalnika na czułość systemów SQ-PSP

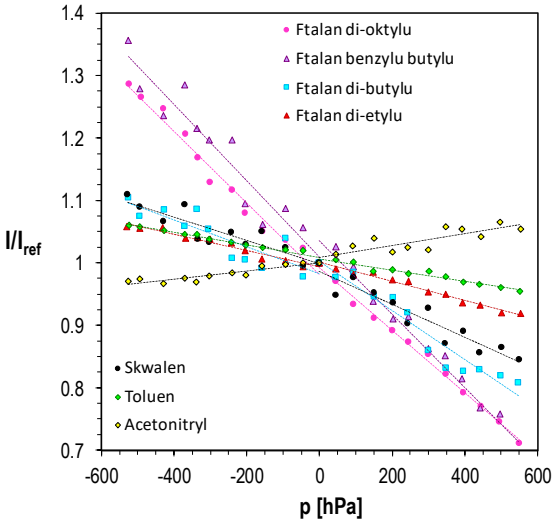
Na rysunkach 103, 104 i 105 przedstawiono zależności znormalizowanej intensywności luminescencji od ciśnienia w trybie CTM, w zakresie od -0,5 bar do +0,5 bar (względem ciśnienia atmosferycznego) dla systemów SQ-PSP zawierających różne rozpuszczalniki organiczne oraz odpowiednio: matrycę na bazie BMA-co-DEGDMA znakowaną sensorem $Eu(NTTA)_3(TOPO)_2$, BMA-co-DEGDMA znakowaną koronenem oraz HEA znakowaną sensorem $Tb(4\text{-}FM\text{-}2\text{-}HMBA)_3(Phen)$. W tabelach 19, 20 i 21 zestawiono czułości tych układów na zmiany ciśnienia dla zakresu podciśnienia oraz nadciśnienia (względem ciśnienia atmosferycznego).

Jak można łatwo zauważyć, czułość systemów znakowanych sensorem $Eu(NTTA)_3(TOPO)_2$ jest najwyższa przy zastosowaniu jako rozpuszczalnika ftalanu benzylu butylu (BBF) i wynosi ona ok. 0,6 %/kPa dla całego rozważanego zakresu ciśnień. Przy zastosowaniu rozpuszczalników z rodziny ftalanów, różniących się jedynie długością łańcucha alifatycznego w cząsteczce, takich jak ftalan di-

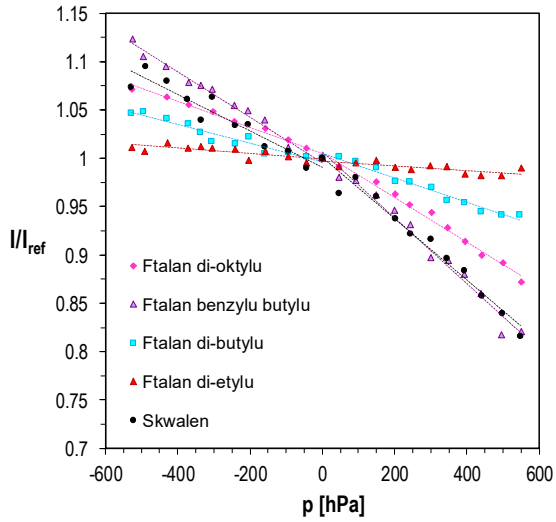
oktylu, ftalan di-butylu oraz ftalan di-etylu, możemy zauważyć iż czułość systemów SQ-PSP rośnie wraz ze wzrostem długości wspomnianego łańcucha alifatycznego, osiagając dla ftalanu di-oktylu wartość 0,57 %/kPa oraz 0,50 %/kPa, odpowiednio dla zakresu podciśnienia oraz nadciśnienia. Stosunkowo dużą czułością, 0,19 %/kPa oraz 0,26%/kPa odpowiednio dla podciśnienia oraz nadciśnienia, charakteryzuje się również system zawierajacy skwalen jako rozpuszczalnik. Dla lotnych rozpuszczalników takich jak acetonitryl można zauważyć wzrost intensywności luminescencji w trakcie pomiaru, który jednak najprawdopodobniej wynika nie z czułości na zmiany ciśnienia lecz ze zmiany stężenia sensora w próbce na skutek odparowania rozpuszczalnika w trakcie pomiarów.

Podobne zależności można zauważyć dla systemów znakowanych koronenem. W tym przypadku również najbardziej czułym systemem jest ten zawierajacy ftalan benzylu butylu (BBF). Na drugim miejscu pod względem czułości w tym przypadku ustawił się system zawierający skwalen. Zależność czułości systemów SQ-PSP od długości łańcucha alifatycznego dla rozpuszczalników z rodziny ftalanów również w tym przypadku ma postać funkcji rosnącej. Generalnie można natomiast zauważyć, iż dla każdego rozpuszczalnika czułość systemów znakowanych koronenem jest mniejsza niż analogicznych systemów znakowanych sensorem $Eu(NTTA)_3(TOPO)_2$.

W przypadku systemów znakowanych sensorem $Tb(4\text{-}FM\text{-}2\text{-}HMBA)_3(Phen)$, czułość tych układów na zmiany ciśnienia jest na bardzo niskim poziomie (rzędu 0,05 %/kPa) w przypadku zastosowania wszystkich przebadanych rozpuszczalników z wyjątkiem wody. Dla systemu zawierajacego jako rozpuszczalnik wodę czułość systemu SQ-PSP na ciśnienie gwałtownie wzrasta osiągając wartość 1.29 %/kPa. Może to wynikać zarówno z silnego wygaszania luminescencji zastosowanego sensora przez cząsteczki wody, która jest powszechnym quencherem wygaszającym luminescencję wielu zwiazków chemicznych, jak również z bardzo dużej zdolności absorpcyjnej zastosowanej matrycy polimerowej na bazie monomeru akrylowego HEA w odniesieniu do wody. Podczas prac eksperymentalnych wykazano, iż matryca ta może tworzyć hydrożele polimerowe nawet przy zastosowaniu stosunku masowego wody do monomeru rzędu 8:1 (co wymagało zastosowania podwyższonego stężenia fotoinicjatora). Jednakże ze względu na niezadowalającą odporność mechaniczną tych żeli pod kątem wykorzystania ich jako systemy SQ-PSP w tunelach aerodynamicznych, w niniejszych badaniach zastosowano matryce hydrożelowe o stosunku wody do monomeru równym 5:1.



Rys. 103. Zależność znormalizowanej intensywności luminescencji od ciśnienia w trybie CTM, dla systemów SQ-PSP na bazie BMA-co-DEGDMA i różnych rozpuszczalników organicznych (25 %mas.), znakowanych sensorem $Eu(NTTA)_3(TOPO)_2$.



Rys. 104. Zależność znormalizowanej intensywności luminescencji od ciśnienia w trybie CTM, dla systemów SQ-PSP na bazie BMA-co-DEGDMA i różnych rozpuszczalników organicznych (25 %mas.), znakowanych koronenem.

Tab. 19. Zestawienie czułości na zmiany ciśnienia w trybie CTM, dla systemów SQ-PSP na bazie matrycy BMA-co-DEGDMA, zawierającej różne rozpuszczalniki organiczne, znakowanych sensorem $Eu(NTTA)_3(TOPO)_2$, gdzie:

S_P – czułość dla zakresu podciśnienia [%/kPa],

S_N – czułość dla zakresu nadciśnienia [%/kPa].

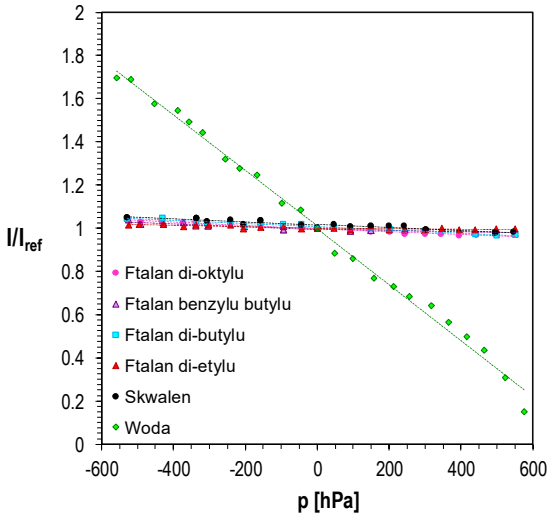
Rozpuszczalnik	**S_P [%/kPa]**	**S_N [%/kPa]**
DOF	0.57	0.50
BBF	0.61	0.59
DBF	0.21	0.39
DEF	0.13	0.15
SK	0.19	0.26
T	0.10	0.09
ACN	0.066	0.094

Tab. 20. Zestawienie czułości na zmiany ciśnienia w trybie CTM, dla systemów SQ-PSP na bazie matrycy BMA-co-DEGDMA, zawierającej różne rozpuszczalniki organiczne, znakowanych koronenem, gdzie:

S_P – czułość dla zakresu podciśnienia [%/kPa],

S_N – czułość dla zakresu nadciśnienia [%/kPa].

Rozpuszczalnik	**S_P [%/kPa]**	**S_N [%/kPa]**
DOF	0.13	0.23
BBF	0.24	0.34
DBF	0.10	0.13
DEF	0.029	0.025
SK	0.19	0.32



Rys. 105. Zależność znormalizowanej intensywności luminescencji od ciśnienia w trybie CTM, dla systemów SQ-PSP na bazie matrycy HEA i różnych rozpuszczalników organicznych (25 %mas.) oraz H_2O (m_{HEA}:m_{H_2O}=1:5), znakowanych sensorem Tb(4-FM-2-HMBA)$_3$(Phen).

Tab. 21. Zestawienie czułości na zmiany ciśnienia w trybie CTM, dla systemów SQ-PSP na bazie matrycy HEA i różnych rozpuszczalników organicznych (25 %mas.) oraz H_2O (m_{HEA}:m_{H_2O}=1:5), znakowanych sensorem Tb(4-FM-2-HMBA)$_3$(Phen), gdzie: S_P – czułość dla zakresu podciśnienia [%/kPa], S_N – czułość dla zakresu nadciśnienia [%/kPa].

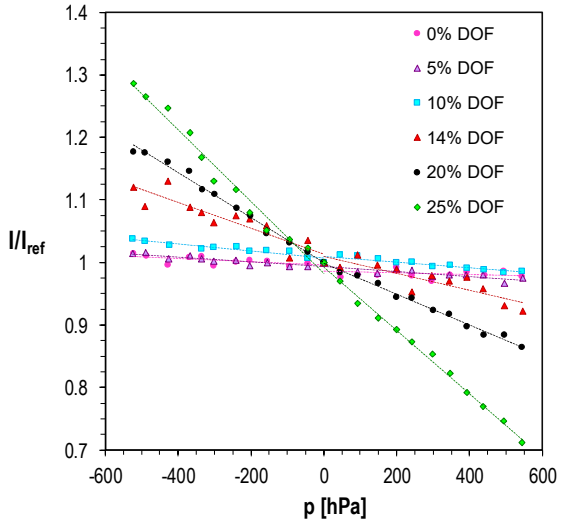
Rozpuszczalnik	S_P [%/kPa]	S_N [%/kPa]
DOF	0.074	0.066
BBF	0.071	0.030
DBF	0.073	0.072
DEF	0.037	0.0093
SK	0.077	0.069
H_2O	1.29	1.29

5.5.8. Badanie wpływu zawartości rozpuszczalnika na czułość systemów SQ-PSP

Na rysunkach 106, 109 i 112 przedstawiono zależności znormalizowanej intensywności luminescencji od ciśnienia w trybie CTM, w zakresie od -0,5 bar do +0,5 bar dla systemów SQ-PSP odpowiednio: PSP-Eu1, PSP-PIER1 oraz PSP-Tb1, różniących się zawartością rozpuszczalnika, natomiast w tabelach 22, 23 oraz 24 zestawiono czułości tych systemów na zmiany ciśnienia dla zakresu podciśnienia oraz nadciśnienia (względem ciśnienia atmosferycznego).

Jak można łatwo zauważyć, we wszystkich analizowanych przypadkach czułość systemów SQ-PSP na zmiany ciśnienia, zarówno dla zakresu nadciśnienia jak i podciśnienia, rośnie ze wzrostem zawartości rozpuszczalnika w układzie. Zależność czułości na zmiany ciśnienia od procentowej zawartości rozpuszczalnika w każdym przypadku można przybliżyć rosnącą funkcją wykładniczą. Funkcje te, wyznaczone dla poszczególnych systemów SQ-PSP, przedstawiono na rysunkach 107, 108, 110, 111, 113 i 114. Warto zauważyć, iż w przypadku systemów PSP-Eu1 oraz PSP-Tb1, do pewnego stężenia rozpuszczalnika w układzie, czułość systemu na zmiany ciśnienia nieznacznie wzrasta ze wzrostem zawartości rozpuszczalnika. Po przekroczeniu tego stężenia, które dla systemu PSP-Eu1 i PSP-Tb1 wynosi odpowiednio ok. 10 %mas. oraz 67 %mas., funkcja opisująca zależność czułości od stężenia rozpuszczalnika zaczyna dynamicznie rosnąć. Dla systemu PSP-Tb1 i stężenia wody poniżej 30%mas. można przyjąć, iż czułość układu praktycznie się nie zmienia ze zmianą zawartości rozpuszczalnika i osiąga bardzo niską wartość rzędu 0,01%/kPa. Natomiast w przypadku systemu PSP-PIER1 zależność czułości na zmiany ciśnienia od zawartości rozpuszczalnika, choć

można również opisać funkcją wykładniczą, to ma ona jednak przebieg bardzo zbliżony do funkcji liniowej w całym rozważanym zakresie stężeń rozpuszczalnika.



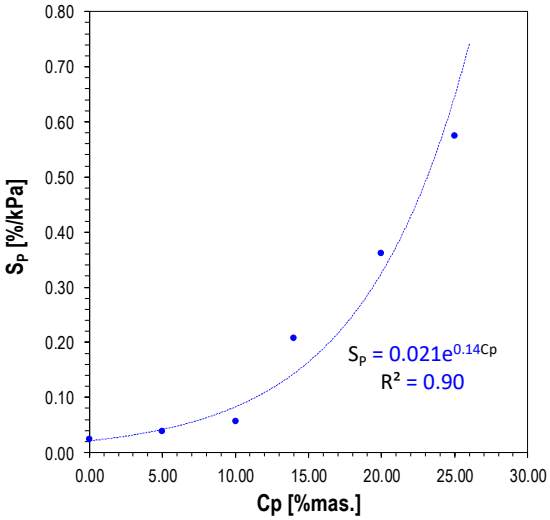
Rys. 106. Zależność znormalizowanej intensywności luminescencji od ciśnienia w trybie CTM, dla systemów SQ-PSP, na bazie BMA-co-DEGDMA i różnej zawartości ftalanu di-oktylu (system PSP-Eu1), znakowanych sensorem $Eu(NTTA)_3(TOPO)_2$.

Tab. 22. Zestawienie czułości na zmiany ciśnienia w trybie CTM, dla systemów SQ-PSP, na bazie matrycy BMA-co-DEGDMA i różnej zawartości ftalanu di-oktylu, znakowanych sensorem $Eu(NTTA)_3(TOPO)_2$, gdzie:

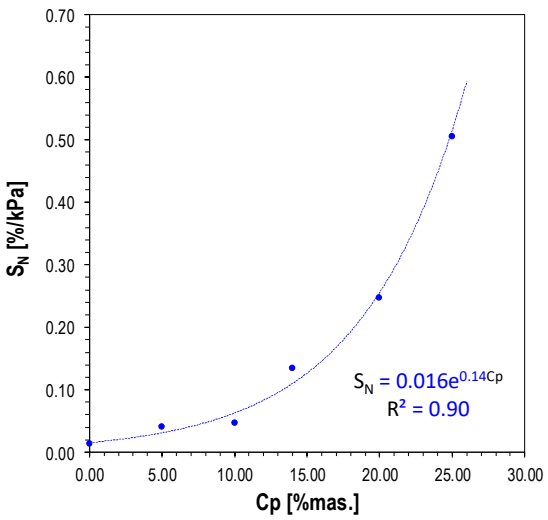
S_P – czułość dla zakresu podciśnienia [%/kPa],

S_N – czułość dla zakresu nadciśnienia [%/kPa].

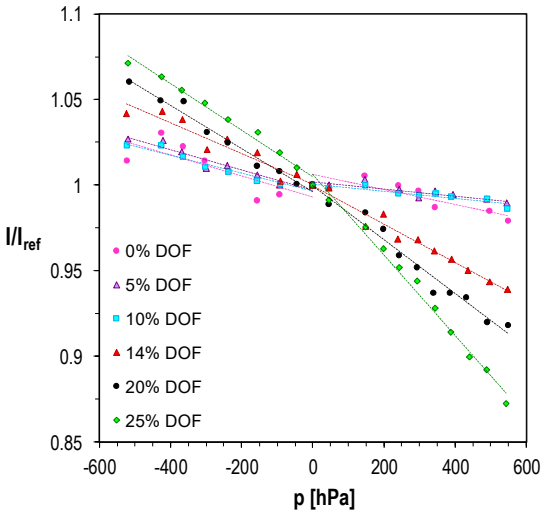
Zawartość DOF [%mas]	S_P [%/kPa]	S_N [%/kPa]
0	0.024	0.014
5	0.038	0.041
10	0.056	0.047
14	0.21	0.14
20	0.36	0.25
25	0.57	0.51



Rys. 107. Zależność czułości na zmiany ciśnienia w trybie CTM od zawartości rozpuszczalnika, dla systemów SQ-PSP na bazie BMA-co-DEGDMA, DOF, znakowanych sensorem $Eu(NTTA)_3(TOPO)_2$, w zakresie podciśnienia od -0,5 bar do 0 bar (względem ciśnienia atmosferycznego).



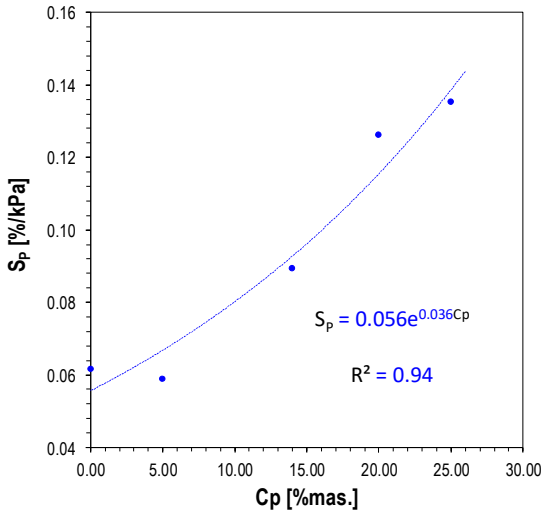
Rys. 108. Zależność czułości na zmiany ciśnienia w trybie CTM od zawartości rozpuszczalnika, dla systemów SQ-PSP na bazie BMA-co-DEGDMA, DOF, znakowanych sensorem $Eu(NTTA)_3(TOPO)_2$, w zakresie nadciśnień od 0 bar do +0,5 bar (względem ciśnienia atmosferycznego).



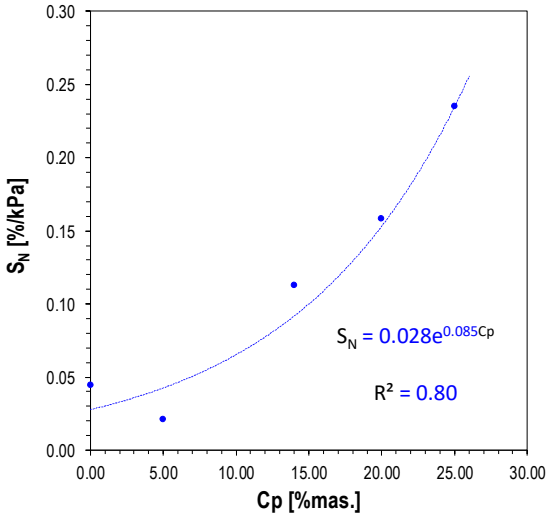
Rys. 109. Zależność znormalizowanej intensywności luminescencji od ciśnienia w trybie CTM, dla systemów SQ-PSP na bazie matrycy BMA-co-DEGDMA i różnej zawartości ftalanu di-oktylu, znakowanych koronenem, (system PSP-PIER1).

Tab. 23. Zestawienie czułości na zmiany ciśnienia w trybie CTM, dla systemów SQ-PSP na bazie matrycy BMA-co-DEGDMA i różnej zawartości ftalanu di-oktylu, znakowanych koronenem, gdzie:
S_P – czułość dla zakresu podciśnienia [%/kPa],
S_N – czułość dla zakresu nadciśnienia [%/kPa].

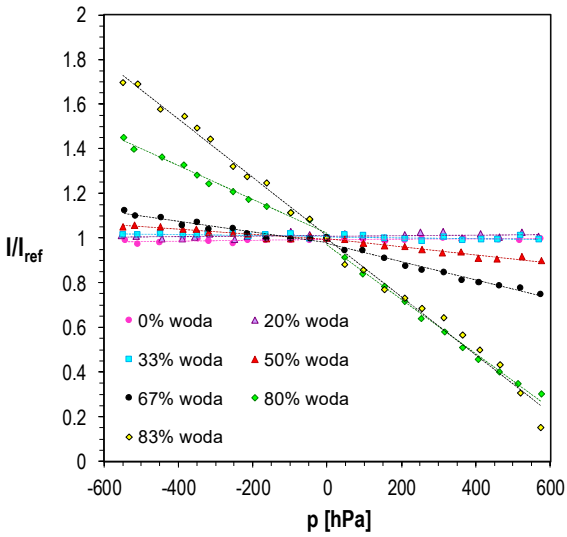
Zawartość DOF [%mas]	S_P [%/kPa]	S_N [%/kPa]
0	0.062	0.045
5	0.059	0.021
10	0.052	0.021
14	0.089	0.11
20	0.13	0.16
25	0.14	0.23



Rys. 110. Zależność czułości na zmiany ciśnienia w trybie CTM od zawartości rozpuszczalnika dla systemów SQ-PSP na bazie BMA-co-DEGDMA, DOF, znakowanych koronenem,, w zakresie podciśnień od -0,5 bar do 0 bar (względem ciśnienia atmosferycznego).



Rys. 111. Zależność czułości na zmiany ciśnienia w trybie CTM od zawartości rozpuszczalnika dla systemów SQ-PSP na bazie BMA-co-DEGDMA, DOF, znakowanych koronenem,, w zakresie nadciśnień od 0 bar do +0,5 bar (względem ciśnienia atmosferycznego).



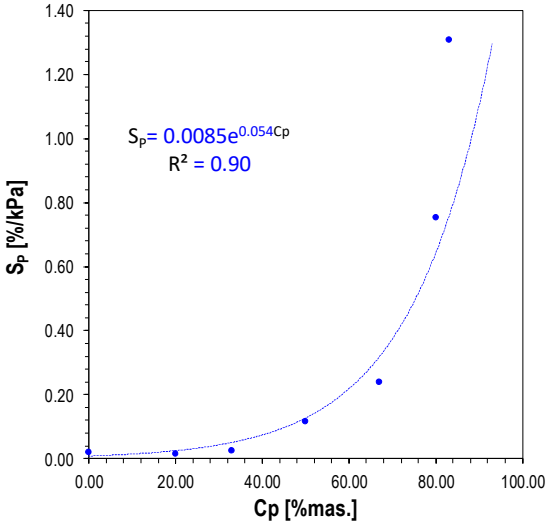
Rys. 112. Zależność znormalizowanej intensywności luminescencji od ciśnienia w trybie CTM, dla systemów SQ-PSP na bazie matrycy HEA i różnej zawartości wody, znakowanych sensorem Tb(4-FM-2-HMBA)$_3$(Phen), (system PSP-Tb1).

Tab. 24. Zestawienie czułości na zmiany ciśnienia w trybie CTM, dla systemów SQ-PSP na bazie matrycy HEA i różnej zawartości wody, znakowanych sensorem Tb(4-FM-2-HMBA)$_3$(Phen), gdzie:

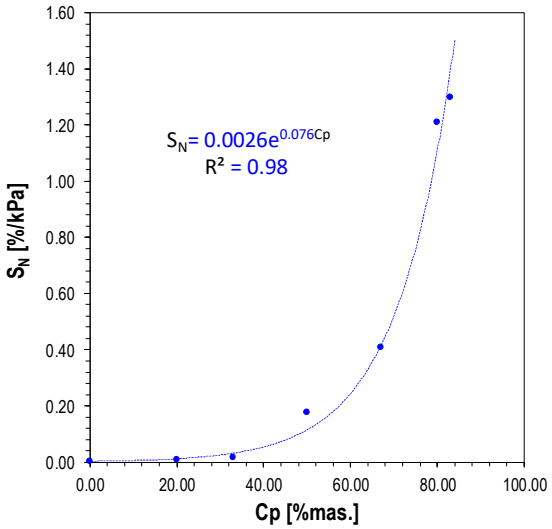
S_P – czułość dla zakresu podciśnienia [%/kPa],

S_N – czułość dla zakresu nadciśnienia [%/kPa].

Zawartość wody [%mas]	S_P [%/kPa]	S_N [%/kPa]
0	0.021	0.003
20	0.016	0.010
33	0.024	0.017
50	0.12	0.18
67	0.24	0.41
80	0.75	1.21
83	1.31	1.30



Rys. 113. Zależność czułości na zmiany ciśnienia w trybie CTM od zawartości rozpuszczalnika, dla systemów SQ-PSP na bazie matrycy HEA+H_2O, znakowanych sensorem Tb(4-FM-2-HMBA)$_3$(Phen) w zakresie podciśnień od -0,5 bar do 0 bar (względem ciśnienia atmosferycznego).



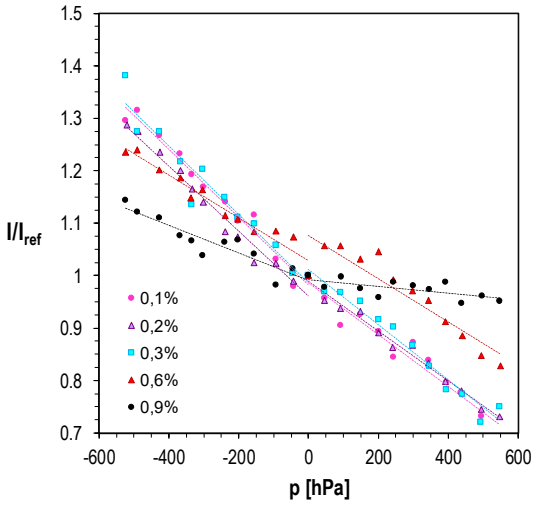
Rys. 114. Zależność czułości na zmiany ciśnienia w trybie CTM od zawartości rozpuszczalnika, dla systemów SQ-PSP na bazie matrycy HEA+H_2O, znakowanych sensorem Tb(4-FM-2-HMBA)$_3$(Phen), w zakresie nadciśnień od 0 bar do +0,5 bar (względem ciśnienia atmosferycznego).

5.5.9. Badanie wpływu stężenia sensora na czułość systemów SQ-PSP

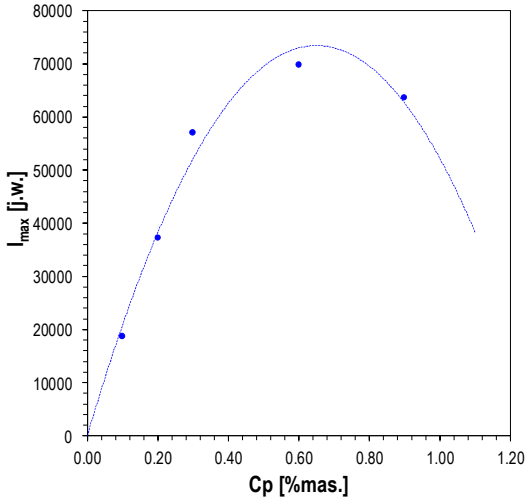
W kolejnym etapie prac zbadano wpływ stężenia sensora luminescencyjnego na czułość analizowanych systemów PSP-Eu1 oraz PSP-PIER1. Dla systemu PSP-Tb1 nie wykonano tego typu

badań ze względu na ograniczoną rozpuszczalność oraz niewielką intensywność luminescencji tego systemu SQ-PSP. Zależności znormalizowanej intensywności luminescencji od ciśnienia w trybie CTM, w zakresie od -0,5 bar do +0,5 bar dla systemów PSP-Eu1 oraz PSP-PIER1 o różnym stężeniu sensora przedstawiono odpowiednio na rysunkach 115 i 119. Na rysunkach 117, 118, 121 oraz 122 przedstawiono zależności czułości na zmiany ciśnienia od stężenia sensora, wyznaczone w trybie CTM, odpowiednio dla zakresów podciśnienia oraz nadciśnienia. W przypadku systemu PSP-Eu1 można zauważyć, iż dla stężenia sensora do 0,3 %mas. czułość na zmiany ciśnienia oscyluje wokół stałej wartości równej ok. 0,64 %/kPa oraz 0,50 %/kPa, odpowiednio dla zakresu podciśnienia oraz nadciśnienia. Natomiast dla większych stężeń sensora obserwujemy dość dynamiczny spadek czułości ze wzrostem stężenia sensora. Podobny charakter ma zależność wyznaczona dla systemu PSP-PIER1, choć w tym przypadku już wcześniej, bo praktycznie powyżej stężenia 0,2 %mas. obserwujemy spadek czułości systemu na zmiany ciśnienia.

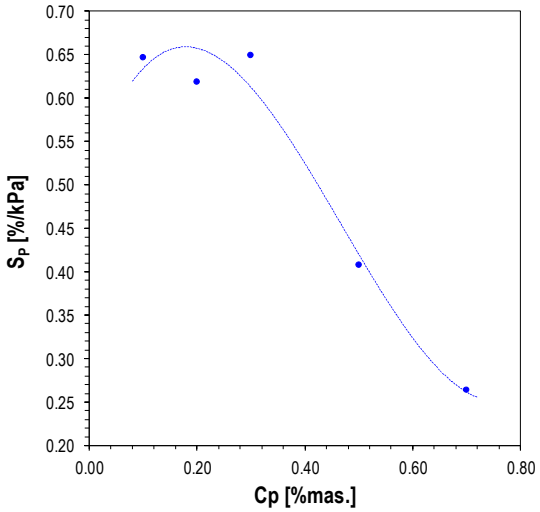
Potencjalne wyjaśnienie tego zjawiska można zaproponować bazując na zależnościach maksymalnej intensywności luminescencji systemów SQ-PSP od stężenia sensora wyznaczonych w trybie CTM przy ciśnieniu atmosferycznym, które przedstawiono na rysunkach 116 i 120 odpowiednio dla systemów PSP-Eu1 oraz PSP-PIER1. Jak można zauważyć na rysunku 116, dla stężenia sensora w systemie PSP-Eu1 poniżej 0,3 %mas., zależność maksymalnej intensywności luminescencji systemu SQ-PSP od stężenia sensora można przybliżyć funkcja liniową. Powyżej tej wartości stężenia intensywność luminescencji coraz wolniej wzrasta ze wzrostem stężenia sensora, co sugeruje iż luminescencja części cząsteczek została już wygaszona na skutek występowania zjawiska stężeniowego wygaszania luminescencji. Po przekroczeniu wartości stężenia 0,6 %mas intensywność luminescencji systemu zaczyna spadać wraz ze wzrostem stężenia. Na rysunku 120 można zauważyć, iż w przypadku systemu PSP-PIER1 dla dwóch pierwszych punktów pomiarowych (stężenia 0,1 %mas. oraz 0,2 %mas) intensywność luminescencji systemu praktycznie się nie zmienia, podczas gdy powyżej stężenia 0,2 %mas. intensywność luminescencji spada z dalszym wzrostem stężenia, podobnie jak dla systemu PSP-Eu1. Sugeruje to, że w przypadku systemu PSP-PIER1 o stężeniu sensora 0,1 %mas. znajdujemy się już w obszarze, w którym zaczęło występować zjawisko wygaszania stężeniowego. Niemniej jednak ze względu na słabą intensywność sygnału systemu PSP-PIER1, w badaniach przedstawionych w niniejszej pracy zdecydowano się zastosować stężenie sensora w układzie równe 0,1 %mas. Na podstawie przeprowadzonych testów można postawić hipotezę, iż czułość systemów SQ-PSP na zmiany ciśnienia spada po przekroczeniu pewnego granicznego stężenia sensora, dla którego to stężenia zaczyna wstępować zjawisko stężeniowego wygaszania luminescencji sensora.



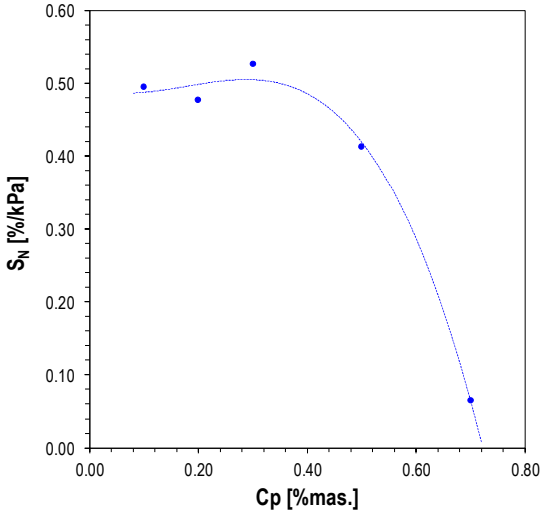
Rys. 115. Zależność znormalizowanej intensywności luminescencji od ciśnienia w trybie CTM, dla systemów SQ-PSP na bazie BMA-co-DEGDMA, DOF (25 %mas.) o różnym stężeniu sensora, znakowanych sensorem $Eu(NTTA)_3(TOPO)_2$,.



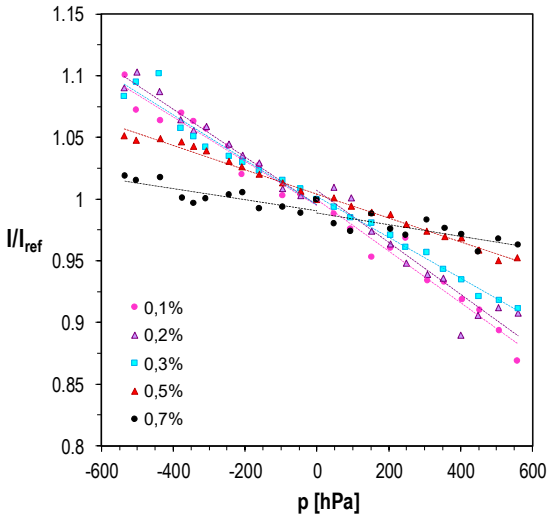
Rys. 116. Zależność maksymalnej intensywności luminescencji systemu SQ-PSP od stężenia sensora w trybie CTM, przy ciśnieniu atmosferycznym, dla systemów SQ-PSP na bazie BMA-co-DEGDMA, DOF (25 %mas.), znakowanych sensorem $Eu(NTTA)_3(TOPO)_2$.



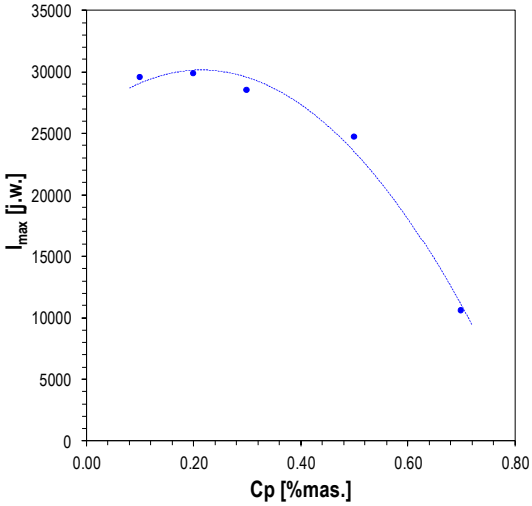
Rys. 117. Zależność czułości na zmiany ciśnienia od stężenia sensora w trybie CTM, w zakresie podciśnienia od 0 bar do -0,5 bar, dla systemów SQ-PSP, na bazie BMA-co-DEGDMA, DOF (25 %mas.), znakowanych sensorem $Eu(NTTA)_3(TOPO)_2$.



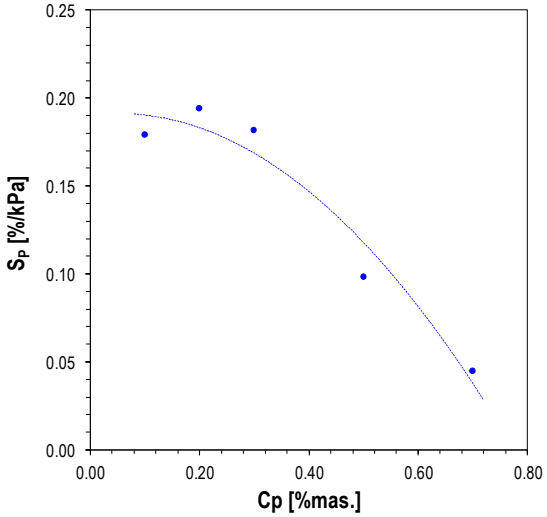
Rys. 118. Zależność czułości na zmiany ciśnienia od stężenia sensora w trybie CTM, w zakresie nadciśnień od 0 bar do +0,5 bar, dla systemów SQ-PSP na bazie BMA-co-DEGDMA, DOF (25 %mas.), znakowanych sensorem $Eu(NTTA)_3(TOPO)_2$.



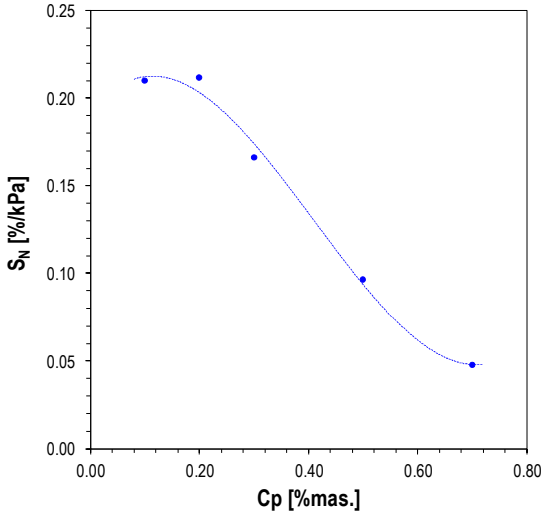
Rys. 119. Zależność znormalizowanej intensywności luminescencji od ciśnienia w trybie CTM, dla systemów SQ-PSP na bazie BMA-co-DEGDMA, DOF (25 %mas.) o różnym stężeniu sensora, znakowanych koronenem.



Rys. 120. Zależność maksymalnej intensywności luminescencji systemu SQ-PSP od stężenia sensora w trybie CTM, przy ciśnieniu atmosferycznym dla systemów SQ-PSP na bazie BMA-co-DEGDMA, DOF (25 %mas.), znakowanych koronenem.



Rys. 121. Zależność czułości na zmiany ciśnienia od stężenia sensora w trybie CTM, w zakresie podciśnień od 0 bar do -0,5 bar dla systemów SQ-PSP na bazie BMA-co-DEGDMA, DOF (25 %mas.), znakowanych koronenem.

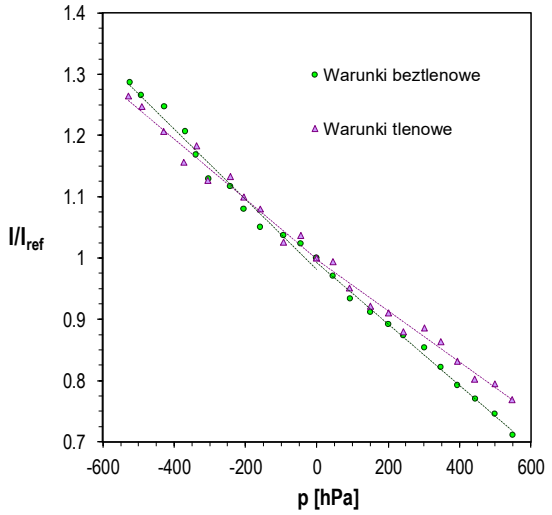


Rys. 122. Zależność czułości na zmiany ciśnienia od stężenia sensora w trybie CTM, w zakresie nadciśnień od 0 bar do +0,5 bar, dla systemów SQ-PSP na bazie BMA-co-DEGDMA, DOF (25 %mas.), znakowanych koronenem.

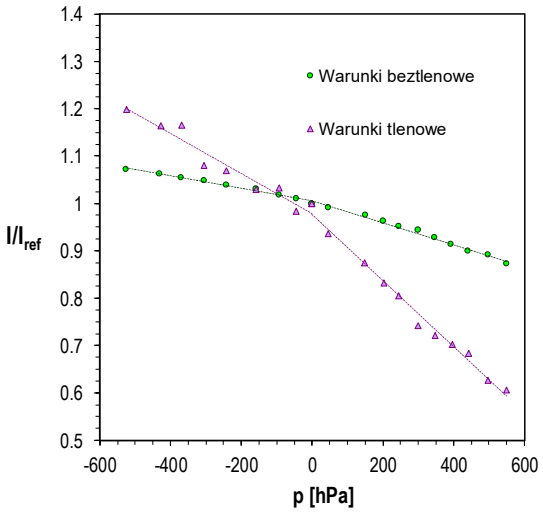
5.5.10. Badanie wpływu obecności tlenu w układzie na czułość systemów SQ-PSP

W kolejnym etapie badań podjęto się sprawdzenia wpływu obecności tlenu, a w zasadzie zmiany cząstkowego stężenia tlenu w układzie na zmianę odpowiedzi systemów SQ-PSP. Dotychczasowe badania systemów SQ-PSP były bowiem prowadzone w warunkach beztlenowych (powierzchnia

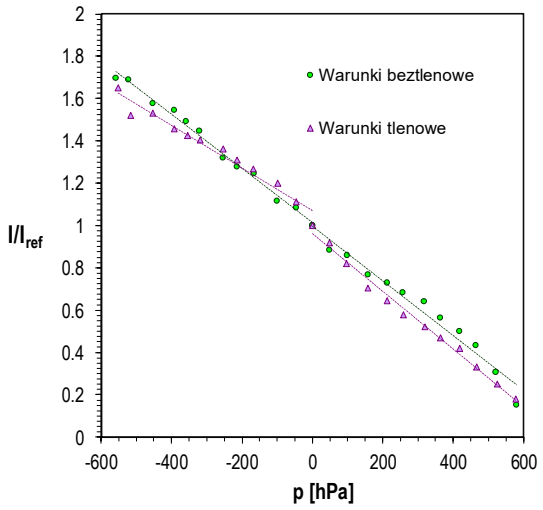
powłoki PSP była przykryta szkiełkiem mikroskopowym). Na rysunkach od 123 do 125 przedstawiono zależności znormalizowanej intensywności luminescencji od ciśnienia w trybie CTM, w zakresie od -0,5 bar do +0,5 bar dla systemów PSP-Eu1, PSP-PIER1 oraz PSP-Tb1, wyznaczone w warunkach tlenowych oraz beztlenowych. Jak można zauważyć, zależności te dla systemów PSP-Eu1 oraz PSP-Tb1 mają analogiczny przebieg, a czułość tych systemów na zmiany ciśnienia jest podobna w warunkach tlenowych i beztlenowych. Natomiast w przypadku systemu PSP-PIER1 zależności te znacząco się różnią, a czułość wyznaczona w warunkach tlenowych jest większa od tej wyznaczonej w warunkach beztlenowych, ok. 2-razy oraz 6-razy odpowiednio dla zakresu podciśnienia oraz nadciśnienia. Sugeruje to, że w systemie PSP-PIER 1 znakowanym koronenem oprócz zjawiska rozpuszczalnikowego wygaszania luminescencji możemy również zaobserwować zjawisko tlenowego wygaszania luminescencji. Jest to bardzo ważna obserwacja pod względem praktycznego zastosowania tego układu do niskociśnieniowych testów aerodynamicznych. Mianowicie, jeżeli w układzie równolegle występują dwa rodzaje zjawiska wygaszania luminescencji, których intensywność zależy od ciśnienia, to systemy tego typu mogą cechować się zwiększoną czułością na zmiany ciśnienia w warunkach prowadzenia testów aerodynamicznych. Dodatkowo, dzięki równoległemu występowaniu dwóch zjawisk wygaszania luminescencji, systemy takie będą się cechowały większym zestawem parametrów, które będzie można regulować w celu zwiększenia ich czułości w warunkach danych testów aerodynamicznych.



Rys. 123. Zależność znormalizowanej intensywności luminescencji od ciśnienia w trybie CTM, dla systemów SQ-PSP na bazie matrycy BMA-co-DEGDMA, DOF (25 %mas.), znakowanych sensorem $Eu(NTTA)_3(TOPO)_2$, wyznaczona w warunkach tlenowych oraz beztlenowych.



Rys. 124. Zależność znormalizowanej intensywności luminescencji od ciśnienia w trybie CTM, dla systemów SQ-PSP na bazie matrycy BMA-co-DEGDMA, DOF (25 %mas.), znakowanych koronenem, wyznaczona w warunkach tlenowych oraz beztlenowych.



Rys. 125. Zależność znormalizowanej intensywności luminescencji od ciśnienia w trybie CTM, dla systemów SQ-PSP na bazie matrycy HEA+H_2O (m_{HEA}:m_{H_2O}=1:5), znakowanych sensorem Tb(4-FM-2-HMBA)$_3$(Phen), wyznaczona w warunkach tlenowych oraz beztlenowych.

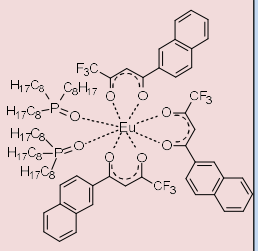
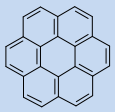
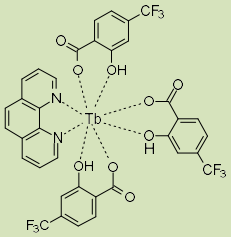
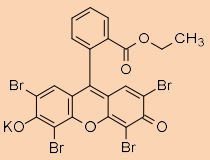
Tab. 25. Zestawienie czułości na zmiany ciśnienia w trybie CTM, w zakresie od -0,5 bar do +0,5 bar, dla systemów PSP-Eu1, PSP-PIER1 oraz PSP-Tb1, w warunkach tlenowych oraz beztlenowych.

System	Warunki	S_P [%/kPa]	S_N [%/kPa]
PSP-Eu1	tlenowe	0,49	0,42
	beztlenowe	0,57	0,50
PSP-PIER1	tlenowe	0,42	0,70
	beztlenowe	0,13	0,23
PSP-Tb1	tlenowe	1,01	1,36
	beztlenowe	1,28	1,29

5.5.11. Skład oraz charakterystyka spektroskopowa najlepszych systemów SQ-PSP

W kolejnym etapie prac wybrano cztery systemy o najlepszych parametrach użytkowych (wysokiej czułości na zmiany ciśnienia, wysokiej fotostabilności oraz silnej luminescencji), w celu poddania ich testom aplikacyjnym mapowania rozkładu ciśnienia na powierzchniach modelowych konstrukcji budowlanych w tunelu aerodynamicznym LIW PK. Skład oraz charakterystykę wybranych systemów przedstawiono w tabeli 26. Spośród wybranych systemów największą czułością na zmiany ciśnienia w trybie VTM, który odpowiada warunkom panującym w tunelu aerodynamicznym (możliwość zmiany grubości powłoki pod wpływem działania wiatru), cechują się systemy PSP-Tb2 oraz PSP-EE2. Dlatego przypuszczano iż te układy pozwolą osiągnąć najlepsze wyniki w trakcie testów aerodynamicznych. Warto jednak zwrócić uwagę iż systemy te zawierają dużo wody (83 %mas.), która jest stosunkowo lotnym rozpuszczalnikiem w odniesieniu do ftalanu dioktylu zawartego w pozostałych wybranych systemach. Dlatego aby tego typu hydrożelowe systemy SQ-PSP zachowały swoje właściwości przez dłuższy okres czasu wymagane jest zastosowanie specjalnych warunków ich przechowywania, takich jak kontrolowana temperatura i wilgotność otoczenia. Stwarzać to może spore problemy techniczne związane z ich zastosowaniem do testów aerodynamicznych, które to często wymagają powtórzenia po dłuższym okresie czasu (rzędu kilku tygodni). Co więcej potencjalne odparowanie wody w trakcie testów aerodynamicznych może w pewnym stopniu wpływać na wyniki uzyskanych pomiarów. Hipotezę tą zweryfikowano na drodze eksperymentalnej, co przedstawiono w dalszej części pracy (patrz rozdział 5.5.15).

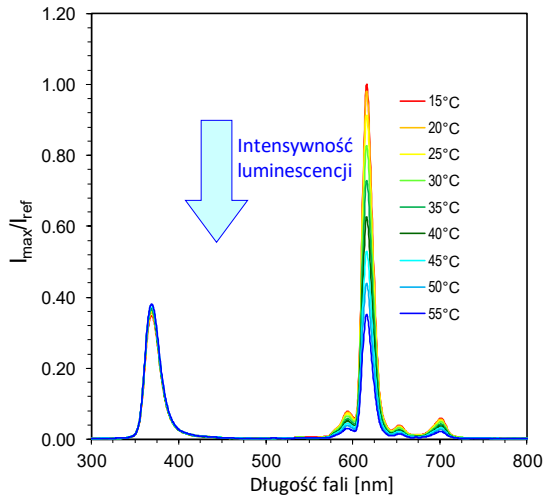
Tab. 26. Zestawienie składu oraz parametrów spektroskopowych wyselekcjonowanych systemów SQ-PSP.

Akronim	PSP-Eu2	PSP-PIER2	PSP-Tb2	PSP-EE2
Sensor				
	$Eu(NTTA)_3(TOPO)_2$ (0,1 %mas.)	Koronen (0,1 %mas.)	Tb(4-FM-2-HMBA)$_3$(Phen) (0,1 %mas.)	Etylowana eozyna (0,1 %mas.)
Matryca polimerowa	BMA-co-DEGDMA	BMA-co-DEGDMA	HEA	HEA
Rozpuszczalnik	DOF (25 %mas.)	DOF (2 5%mas.)	H_2O (83 %mas.)	H_2O (83 %mas.)
Czułość w trybie CTM (warunki beztlenowe)	S_P = 0,57 [%/kPa] S_N = 0,50 [%/kPa]	S_P = 0,13 [%/kPa] S_N = 0,23 [%/kPa]	S_P = 1,29 [%/kPa] S_N = 1,29 [%/kPa]	S_P = 0,36 [%/kPa] S_N = 0,34 [%/kPa]
Czułość w trybie VTM	S = 4,03 [%/kPa]	S = 6,98 [%/kPa]	S = 71,3 [%/kPa]	S = 48,4 [%/kPa]

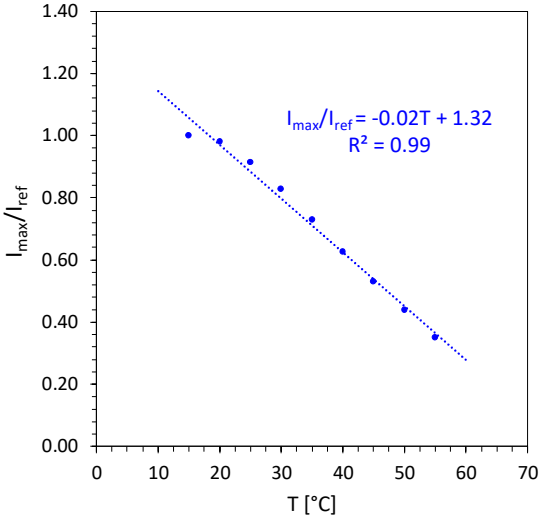
5.5.12. Wpływ temperatury na luminescencję sensorów z rodziny kompleksów europu(III)

W kolejnym etapie badań wykonano kalibrację temperaturową kompleksów europu(III) dedykowanych do roli luminescencyjnych sensorów ciśnienia w systemach SQ-PSP. Powszechnie wiadomo bowiem, iż wiele związków z rodziny kompleksów europu(III) wykazuje bardzo dużą czułość na zmiany temperatury i są one niekiedy stosowane jako tzw. termometry molekularne [50] [11] [19] [10]. Badania te miały na celu sprawdzenie odporności analizowanych sensorów z rodziny kompleksów europu na zaburzenia w postaci wahań temperatury układu, które mogą występować w trakcie testów aerodynamicznych, do których dedykowane są systemy SQ-PSP. Czułości analizowanych sensorów z rodziny kompleksów europu na zmiany temperatury zestawiono w tabeli 27, natomiast zmianę widma luminescencji sensora $Eu(TTA)_3(DBSO)_2$ oraz zależność znormalizowanej intensywności luminescencji (I_{max}/I_{ref}) od temperatury dla zakresu temperatur od 15°C do 55°C przedstawiono odpowiednio na rysunkach 126 i 127. Jak można zauważyć, intensywność luminescencji wszystkich analizowanych sensorów spada wraz ze wzrostem temperatury. Wynika to z występowania zjawiska temperaturowego wygaszania luminescencji. Czułość analizowanych sensorów na zmiany temperatury jest zbliżona i dochodzi do 1,81 [%/K]. Pozwala to stwierdzić, iż pomimo pewnej czułości analizowanych sensorów na temperaturę, niewielkie gradienty tego parametru występujące na powierzchniach badanych modeli w trakcie

niskociśnieniowych testów aerodynamicznych nie są w stanie w zauważalny sposób wpłynąć na wyniki pomiaru ciśnienia prowadzone z zastosowaniem systemów SQ-PSP znakowanych tymi sensorami. Na podstawie wyznaczonych kalibracji temperaturowych analizowanych sensorów w matrycy poli(TMPTMA) można natomiast wskazać potencjalne zastosowanie takich układów do powłok typu TSP (ang. *Temperature Sensitive Paints*), dedykowanych do mapowania rozkładu temperatury w zakresie temperatur różnicowych powyżej 0,1 K, co zgodnie z wyznaczonymi charakterystykami odpowiada zmianie odpowiedzi sensora o ok. 0,15 %.



Rys. 126. Zmiana widma luminescencji sensora $Eu(TTA)_3(DBSO)_2$ w matrycy poli(TMPTMA) podczas zmiany temperatury (λ_{exc} = 365nm).



Rys. 127. Zależność znormalizowanej intensywności luminescencji (I_{max}/I_{ref}) sensora $Eu(TTA)_3(DBSO)_2$ w matrycy poli(TMPTMA) od temperatury.

Tab. 27. Zestawienie czułości na zmiany temperatury kompleksów europu(III) dedykowanych do roli luminescencyjnych sensorów ciśnienia w systemach SQ-PSP, wyznaczonych dla sensorów w utwardzonej matrycy poli(TMPTMA), gdzie: S_{15C} – czułość na zmiany temperatury w 15°C [%/K] .

Nazwa sensora	**S_{15C} [%/K]**
Seria Eu1	
$Eu(TTA)_3$	1.31
$Eu(TTA)_3(DPSO)_2$	0.98
$Eu(TTA)_3(DBSO)_2$	1.73
$Eu(TTA)_3(TPPO)_2$	1.33
Seria Eu2	
$Eu(NTTA)_3(Phen)$	1.11
$Eu(NTTA)_3(DBSO)_2$	1.53
$Eu(NTTA)_3(DPSO)_2$	1.63
Seria Eu3	
$Eu(NTTA)_3(TPPO)_2$	1.81
$Eu(NTTA)_3(TBPO)_2$	0.61
$Eu(NTTA)_3(TOPO)_2$	1.19

5.5.13. Referencyjne pomiary aerodynamiczne techniką czujników punktowych w LIW PK oraz w DICCA - University of Genoa

W pierwszym etapie testów aerodynamicznych wykonano referencyjne pomiary mapowania rozkładu ciśnienia na powierzchni ściany bocznej modelowego budynku wysokościowego (z zamontowaną specjalną płytką pomiarową) w tunelach aerodynamicznych LIW PK oraz DICCA-UniGe, dla prędkości wiatru równej 18 m/s i różnych wartości kąta natarcia wiatru (0°, 30°, 60°, 90°, 120°, 150°, 180°), przy użyciu systemów punktowych czujników ciśnienia. Pomiary te miały na celu wyznaczenie referencyjnych rozkładów ciśnień na badanej modelowej powierzchni, z którymi następnie były porównywane rozkłady ciśnień uzyskane przy pomocy technologii PSP z zastosowaniem wybranych nowoopracowanych systemów SQ-PSP. Zestawienie map rozkładu ciśnienia na badanej powierzchni płytki pomiarowej, wyznaczonych w LIW PK oraz DICCA-UniGe, dla wybranych wartości kąta natarcia wiatru (0°, 30°, 60°, 90°), przedstawiono w tabeli 28. Dla każdego kąta natarcia mapy ciśnienia wyznaczone w LIW PK oraz DICCA-UniGe przedstawiono w dwóch wersjach każdą. W pierwszej wersji mapy ciśnienia zostały wyznaczone poprzez podzielenie powierzchni płytki pomiarowej na 49 (7x7) kwadratowych pól, znajdujących się między 64 (8x8) węzłami siatki czujników punktowych. Wartość każdego pola została wyznaczona jako średnia arytmetyczna wartości ciśnienia w 4 punktach pomiarowych znajdujących się w narożnikach danego pola. Taka metoda przedstawienia map rozkładu ciśnienia na badanej powierzchni pozwala w łatwy sposób porównać wizualnie wartości ciśnienia występujące na danym fragmencie badanej powierzchni, na przykład dla kilku map ciśnienia wyznaczonych różnymi metodami. W drugiej wersji mapy ciśnienia zostały wyznaczone poprzez interpolowanie wartości w przestrzeni międzywęzłowej siatki punktowych czujników ciśnienia. Ta wersja przedstawienia map rozkładu ciśnienia ukazuje bardziej rzeczywisty obraz rozkładu ciśnienia na badanej powierzchni, jednakże ciężko przy jej pomocy ilościowo porównać wartości ciśnień występujące na wybranym fragmencie badanej powierzchni.

Dla wszystkich analizowanych kątów natarcia wiatru, mapy rozkładu ciśnienia na badanej powierzchni są bardzo podobne pod względem przestrzennego rozkładu ciśnień różnicowych. Najbardziej widoczne różnice między mapami wyznaczonymi w LIW PK oraz DICCA-UniGe można dostrzec dla kąta natarcia równego 30°. Dla tego kąta natarcia, na mapie ciśnienia wyznaczonej w DICCA-UniGe można zauważyć, iż najwyższe wartości bezwymiarowego ciśnienia są skoncentrowane w prawym górnym rogu płytki pomiarowej, a nie rozłożone równomiernie wzdłuż prawej krawędzi płytki jak w przypadku mapy ciśnienia wyznaczonej w LIW PK. Najprawdopodobniej wynika to z samej konstrukcji tunelu aerodynamicznego DICCA-UniGe. W tunelu tym w niewielkiej odległości (ok. 1,5 m) za stołem obrotowym, na którym znajdował się badany model, kanał wiatrowy skręca, co powoduje że w trakcie pomiaru prawdopodobnie także

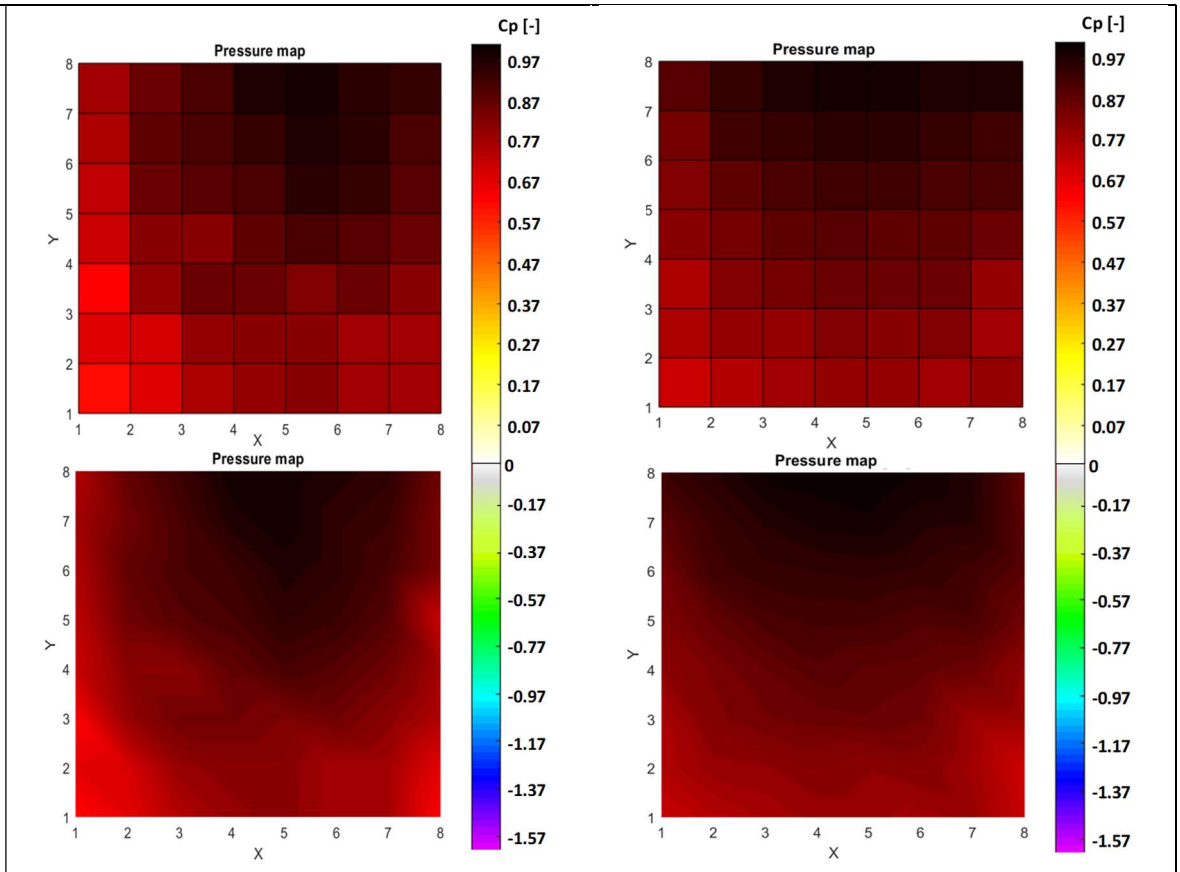
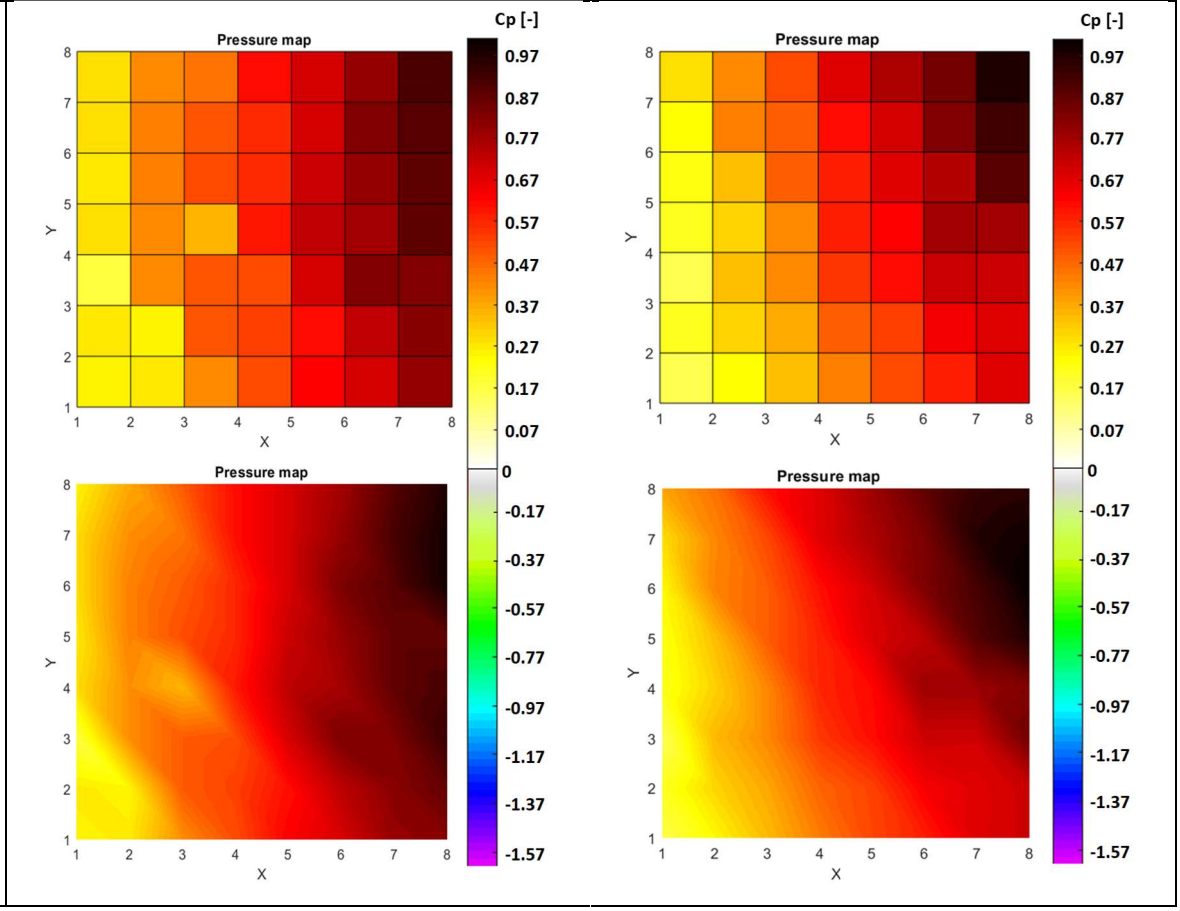
struga wiatru skręca (rys. 128 – cz. A). Rozwiązanie takie w pewnych warunkach pomiarowych może wpływać na otoczenie aerodynamiczne badanego obiektu, znajdującego się na stole obrotowym, a tym samym może powodować wystąpienie zaburzeń w wyznaczanych w warunkach pomiarowych mapach ciśnień. W tunelu LIW PK, za stołem obrotowym na długości ok. 5 m kanał wiatrowy pozostaje prosty, w celu zachowania niezmienionego otoczenia aerodynamicznego obiektów znajdujących się na tym stole (rys. 128 – cz. B).

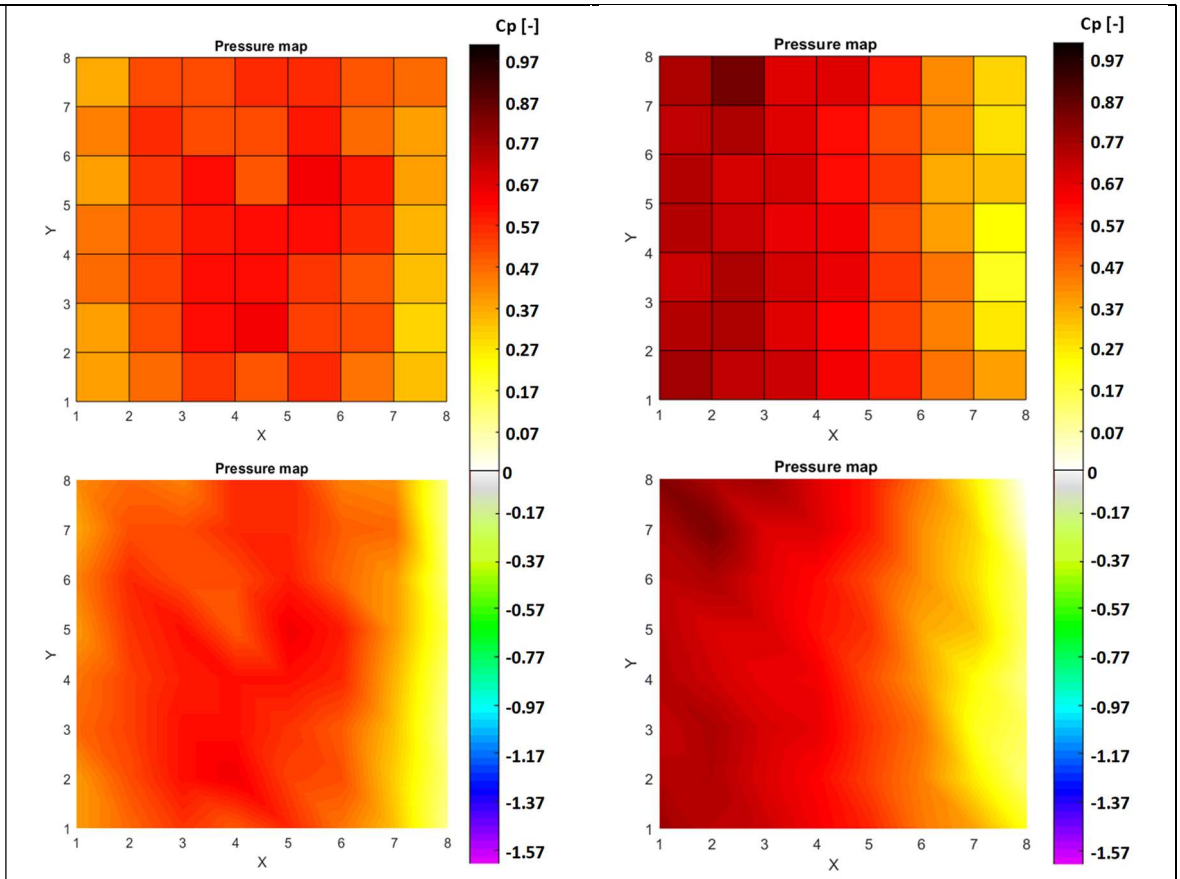
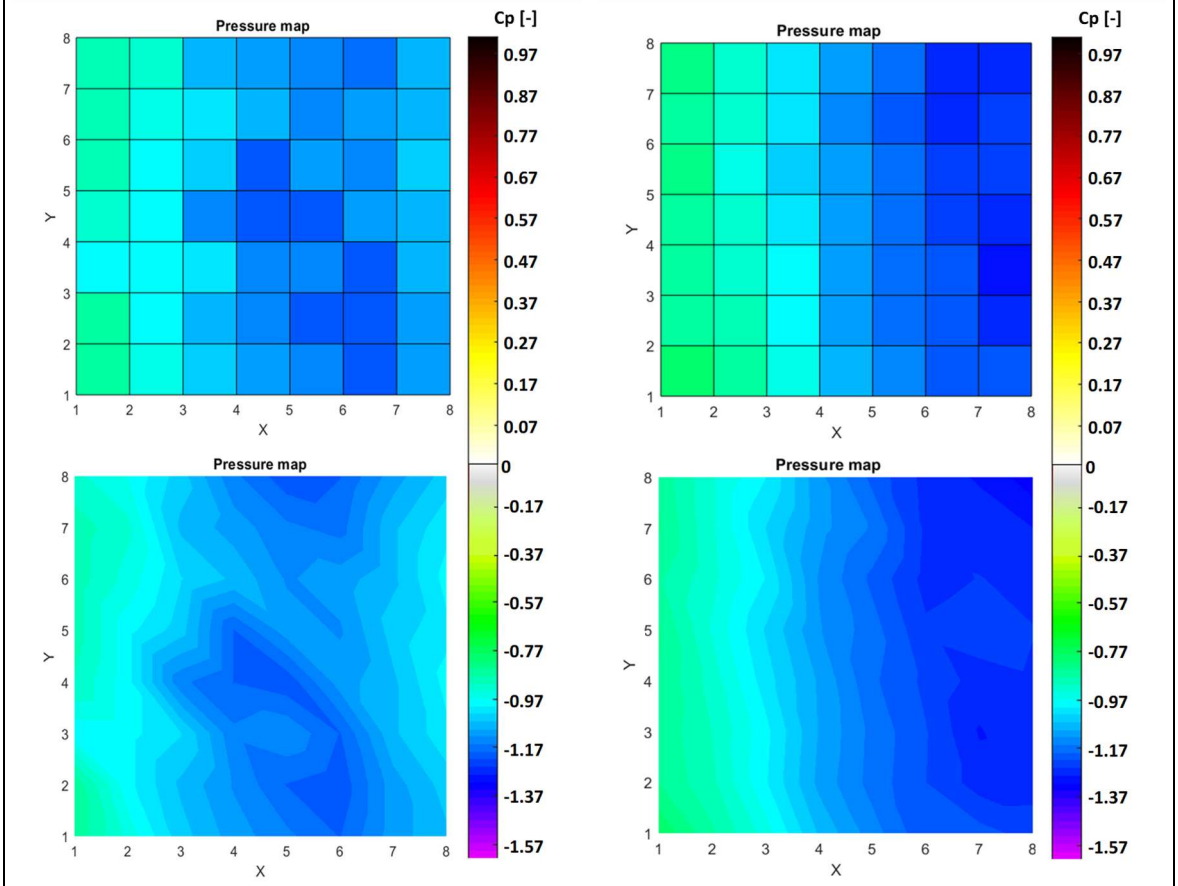
Rys. 128. Fotografia otoczenia stołu obrotowego w tunelu aerodynamicznym DICCA-UniGe (A) oraz LIW PK (B).

Również dla kąta natarcia równego 60° można zauważyć pewne różnice między mapami wyznaczonymi w LIW PK oraz w DICCA-UniGe. Mianowicie na mapie wyznaczonej w LIW PK można zauważyć, iż wartości ciśnienia przy lewej krawędzi płytki pomiarowej są lekko obniżone w stosunku do wartości w centralnej części płytki. Natomiast na mapie wyznaczonej w DICCA-UniGe wartości systematycznie spadają od lewej do prawej strony płytki. Może to wynikać ze zjawiska oderwania strugi wiatru, które prawdopodobnie jest obserwowane na mapie wyznaczonej w LIW PK.

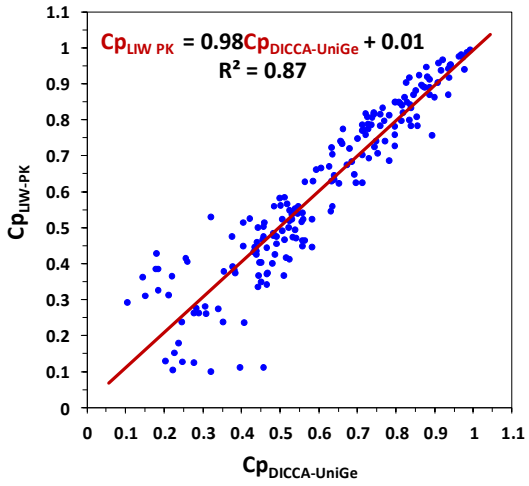
Tab. 28. Porównanie map rozkładu ciśnienia na powierzchni płytki pomiarowej zamontowanej na ścianie bocznej modelowego budynku wysokościowego podczas testów w tunelu aerodynamicznym LIW PK oraz DICCA-UniGe, dla prędkości wiatru 18 m/s oraz różnych kątów natarcia A (0°, 30°, 60°, 90°), gdzie: Cp – ciśnienie bezwymiarowe, X – numer wiersza macierzy czujników punktowych, Y– numer kolumny macierzy czujników punktowych.

A[°]	**Punktowe czujniki ciśnienia – LIW PK**	**Punktowe czujniki ciśnienia – DICCA University of Genoa**

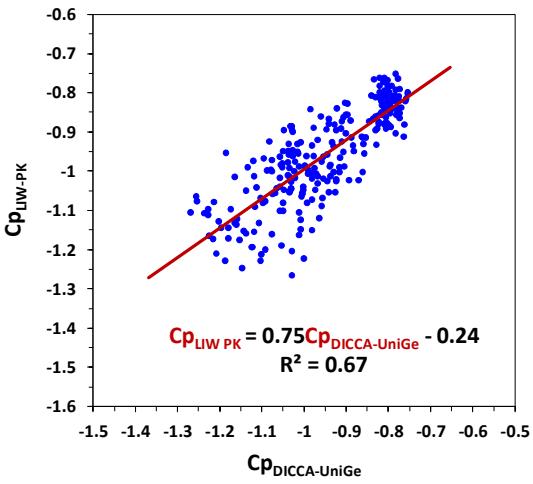
0	 Pressure map Cp [-] 0.97 0.87 0.77 0.67 0.57 0.47 0.37 0.27 0.17 0.07 0 -0.17 -0.37 -0.57 -0.77 -0.97 -1.17 -1.37 -1.57 X Y
30	 Pressure map Cp [-] 0.97 0.87 0.77 0.67 0.57 0.47 0.37 0.27 0.17 0.07 0 -0.17 -0.37 -0.57 -0.77 -0.97 -1.17 -1.37 -1.57 X Y

60	 Pressure map Cp [-] 0.97 0.87 0.77 0.67 0.57 0.47 0.37 0.27 0.17 0.07 0 -0.17 -0.37 -0.57 -0.77 -0.97 -1.17 -1.37 -1.57 X Y
90	 Pressure map Cp [-] 0.97 0.87 0.77 0.67 0.57 0.47 0.37 0.27 0.17 0.07 0 -0.17 -0.37 -0.57 -0.77 -0.97 -1.17 -1.37 -1.57 X Y

W celu ilościowego porównania ze sobą map ciśnienia zarejestrowanych w LIW PK oraz w DICCA-UniGe, wyznaczono różnicę w wartościach bezwzględnych ciśnień zarejestrowanych dla odpowiadających sobie punktów pomiarowych (węzłów siatki punktowych czujników ciśnienia) na obydwu mapach, dla każdego z analizowanych kątów natarcia wiatru. Zależność bezwymiarowego ciśnienia, zarejestrowanego w tunelu LIW PK ($Cp_{LIW\ PK}$) od bezwymiarowego ciśnienia, zarejestrowanego w tunelu DICCA-UniGe ($Cp_{DICCA\text{-}UniGe}$), dla odpowiadających sobie punktów pomiarowych na ścianie bocznej analizowanego modelowego budynku wysokościowego, przedstawiono na rysunkach 129 i 130.



Rys. 129. Zależność bezwymiarowego ciśnienia, zarejestrowanego w tunelu LIW PK ($Cp_{LIW\ PK}$), od bezwymiarowego ciśnienia zarejestrowanego w tunelu DICCA-UniGe ($Cp_{DICCA\text{-}UniGe}$), dla odpowiadających sobie punktów pomiarowych na ścianie bocznej analizowanego modelowego budynku wysokościowego, dla kątów natarcia 0° oraz 30°.



Rys. 130. Zależność bezwymiarowego ciśnienia, zarejestrowanego w tunelu LIW PK ($Cp_{LIW\ PK}$), od bezwymiarowego ciśnienia zarejestrowanego w tunelu DICCA-UniGe ($Cp_{DICCA\text{-}UniGe}$), dla odpowiadających sobie punktów pomiarowych na ścianie bocznej analizowanego modelowego budynku wysokościowego, dla kątów natarcia 90°, 120°,150° oraz 180°.

Na podstawie przedstawionych zależności wyznaczono wartości błędów pomiaru wartości ciśnienia w tunelu DICCA-UniGe względem wartości uzyskanych w LIW PK. Wartości wyznaczonych względnych błędów pomiaru uśredniono dla wszystkich punktów pomiarowych dla każdego kąta natarcia, wyznaczając średni względny błąd pomiarowy dla poszczególnych kątów natarcia (δ_A). Wartości tych średnich błędów zestawiono w tabeli 29. Jak widzimy, dla kąta natarcia równego 60°, uzyskana wartość średniego względnego błędu pomiarowego wynosi ponad 48 % i tym samym jest wielokrotnie większa od wartości tego błędu wyznaczonych dla pozostałych kątów natarcia, które wynoszą od 5 % do 8 %. Wynika to prawdopodobnie z faktu występowania zjawiska oderwania strugi wiatru obserwowanego na mapach rozkładu ciśnienia na powierzchni płytki pomiarowej dla kąta natarcia 60° w tunelu LIW PK, które to zjawisko nie jest obserwowane na

powierzchni płytki pomiarowej w tunelu DICCA-UniGe dla tego samego kąta. Dlatego, w celu wyznaczenia średniego względnego błędu pomiaru dla tunelu DICCA-UniGe względem tunelu LIW PK, nie uwzględniono wartości uzyskanych dla kąta natarcia równego 60°. Tak wyznaczony średni względny błąd pomiaru dla tunelu DICCA-UniGe względem tunelu LIW PK wynosi 6,35%. Świadczy to o poprawności i wysokiej dokładności przeprowadzonych testów aerodynamicznych, a także o bardzo wysokim stopniu odwzorowania rzeczywistego oddziaływania wiatru na konstrukcje budowlane w obydwu rozważanych tunelach aerodynamicznych.

Tab. 29. Zestawienie względnych błędów pomiaru dla tunelu aerodynamicznego DICCA-UniGe względem tunelu LIW PK, gdzie: δ_A - średni względny błąd pomiaru ciśnienia dla danego kąta natarcia [%], δ_B – średni względny błąd pomiaru ciśnienia dla tunelu DICCA-UniGe względem LIW PK [%].

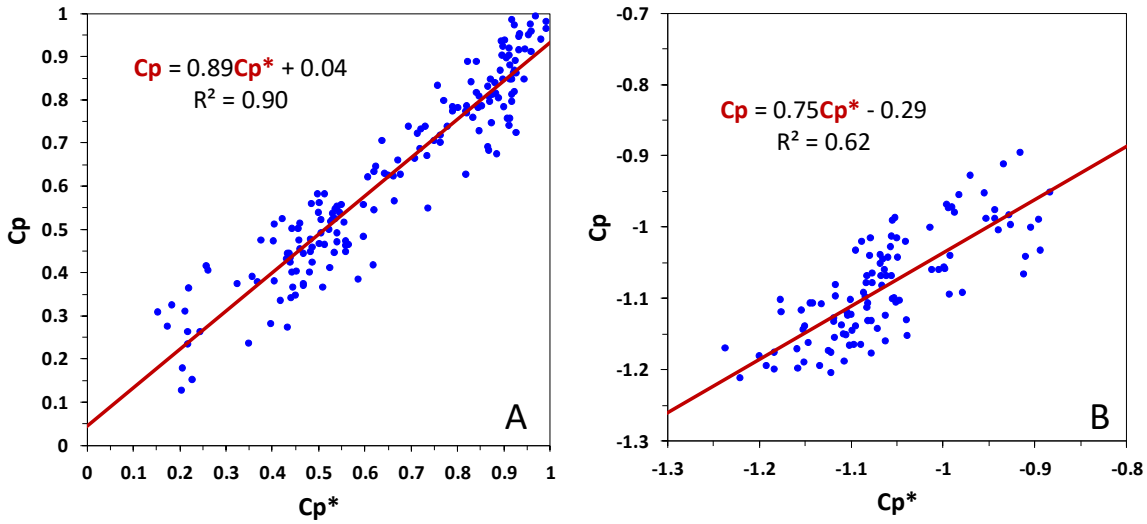
Kąt natarcia [°]	δ_A [%]	δ_B [%]
0	4.47	6.35
30	7.11	
60	48.5	
90	7.48	
120	7.69	
150	5.46	
180	4.85	

5.5.14. Ostateczna kalibracja systemów SQ-PSP względem systemu czujników punktowych LIW PK

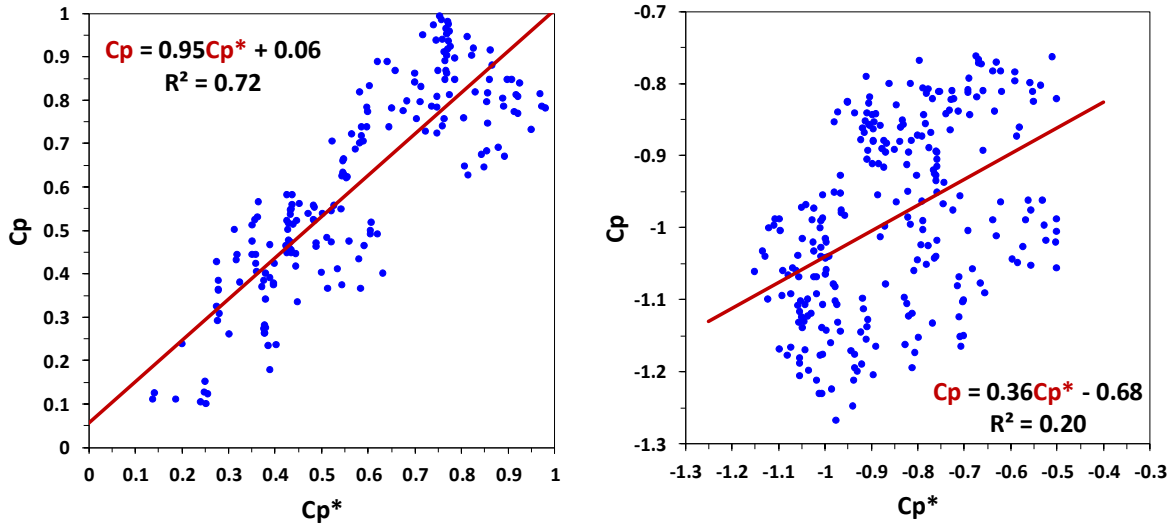
W kolejnym etapie badań, analogiczne jak przy użyciu techniki punktowych czujników ciśnienia, wykonano pomiary mapowania rozkładu ciśnienia na powierzchni ściany bocznej modelowego budynku wysokościowego (z zamontowaną specjalną płytką pomiarową) przy użyciu wybranych nowoopracowanych systemów SQ-PSP (PSP-EE2, PSP-Tb2 oraz PSP-Eu2) w tunelu aerodynamicznym LIW PK, dla prędkości wiatru równej 18 m/s. W wyniku badań rozkładu ciśnienia techniką PSP, bezpośrednim wynikiem który otrzymujemy jest zawsze mapa rozkładu intensywności światła emitowanego z badanej powierzchni. Ponieważ do przeprowadzonych testów wykorzystano nieznane dotąd, nowoopracowane systemy SQ-PSP, nie była dostępna krzywa kalibracyjna pozwalająca na przeliczenie map rozkładu intensywności światła na mapy rozkładu ciśnienia na badanej powierzchni w warunkach aerodynamicznych. Dlatego w pierwszej kolejności do przeliczenia map rozkładu intensywności światła na mapy rozkładu ciśnienia zastosowano krzywą kalibracyjną wyznaczoną dla zastosowanych systemów SQ-PSP w trybie VTM (rozdział 5.5.5). W ten sposób wykonano wstępną kalibrację uzyskanych wyników. Tak uzyskane mapy rozkładu ciśnienia na badanej powierzchni porównano następnie z analogicznymi mapami uzyskanymi techniką punktowych czujników ciśnienia w tunelu aerodynamicznym LIW PK. Zależność bezwymiarowego ciśnienia, zarejestrowanego w tunelu LIW PK przy pomocy techniki punktowych czujników ciśnienia,

od bezwymiarowego ciśnienia zarejestrowanego w tunelu LIW PK przy pomocy techniki SQ-PSP dla odpowiadających sobie punktów pomiarowych na ścianie bocznej analizowanego modelowego budynku wysokościowego, przedstawiono na rysunkach 131 i 132, odpowiednio dla systemu PSP-EE2 oraz PSP-Tb2. Zależności te stanowią ostateczną kalibrację ciśnieniową analizowanych systemów SQ-PSP (PSP-EE2 oraz PSP-Tb2) względem systemu punktowych czujników ciśnienia LIW-PK. Wspomniane zależności przedstawiono jedynie dla systemów PSP-EE2 oraz PSP-Tb2 w zakresach ciśnień odpowiadających zakresom stosowalności tych systemów (rozdział 6). Dla trzeciego spośród analizowanych systemów SQ-PSP (PSP-Eu2) nie przedstawiono wykresu ostatecznej kalibracji ciśnieniowej, gdyż wyznaczony współczynnik dopasowania krzywej kalibracji (R^2) dla tego systemu, zarówno w obszarze nadciśnienia jak i podciśnienia, przyjął wartość poniżej 0,2. Na tej podstawie stwierdzono, iż system ten nie może być stosowany do rozważanych pomiarów mapowania rozkładu ciśnień na powierzchniach w analizowanym zakresie ciśnień różnicowych (rozdział 5.5.15).

Analizując wykresy przedstawione na rysunkach 131 i 132 można stwierdzić, iż dla systemu PSP-EE2, dopasowanie krzywej kalibracji ciśnieniowej do punktów pomiarowych jest bardzo dobre w całym analizowanym zakresie nadciśnienia oraz dostatecznie dobre w zakresie wysokiego podciśnienia (współczynnik dopasowania krzywej kalibracji R^2 równy odpowiednio 0.90 oraz 0.62). Natomiast dla systemu PSP-Tb2, dopasowanie krzywej kalibracji ciśnieniowej do punktów pomiarowych jest dobre tylko w całym rozważanym zakresie nadciśnienia (R^2 = 0.72). W zakresie podciśnienia, dopasowanie to jest bardzo słabe (R^2 = 0.20). Na tej podstawie można postawić hipotezę iż zakres stosowalności systemu PSP-EE2 obejmuje cały obszar rozważanego nadciśnienia oraz przy pewnych założeniach także obszar wysokiego podciśnienia, natomiast zakres stosowalności systemu PSP-Tb2 obejmuje jedynie obszar rozważanego nadciśnienia. Hipotezę tą następnie zweryfikowano porównując mapy rozkładu ciśnienia na badanej powierzchni, uzyskane przy pomocy analizowanych systemów PSP oraz referencyjnej techniki punktowych czujników ciśnienia, co przedstawiono w kolejnym rozdziale.



Rys. 131. Wykresy ostatecznej kalibracji ciśnieniowej systemu **PSP-EE2** względem systemu punktowych czujników ciśnienia LIW-PK, dla zakresu nadciśnienia (A) oraz wysokiego podciśnienia (B), gdzie: **Cp*** - współczynnik ciśnienia, wyrażony jako stosunek wartości ciśnienia w danym punkcie pomiarowym do wzorcowego ciśnienia aerodynamicznego 210 Pa, wyznaczony na podstawie wstępnej kalibracji ciśnienia systemu SQ-PSP w trybie VTM oraz wyników pomiarów ciśnienia w tunelu aerodynamicznym **techniką PSP**; **Cp** – analogiczny współczynnik ciśnienia, wyznaczony na podstawie wyników pomiarów ciśnienia w tunelu aerodynamicznym **techniką punktowych czujników ciśnienia**.

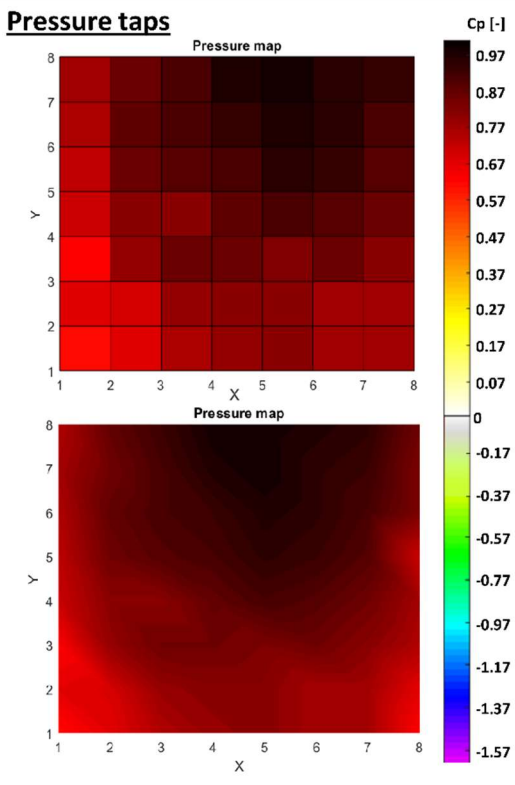
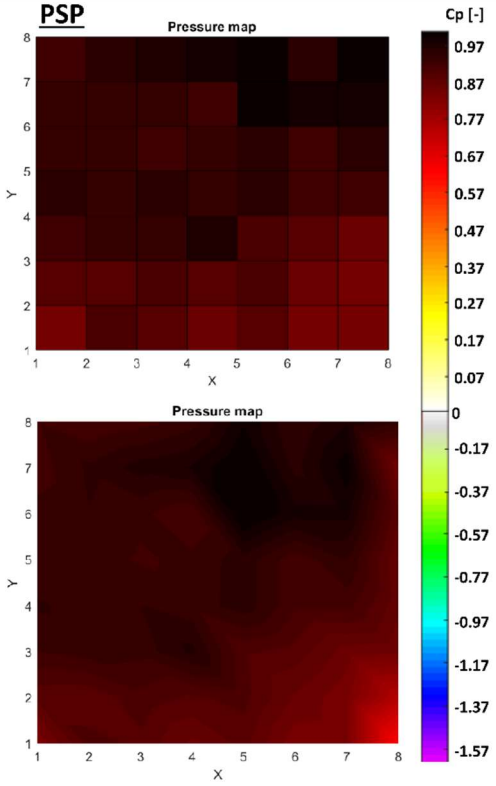


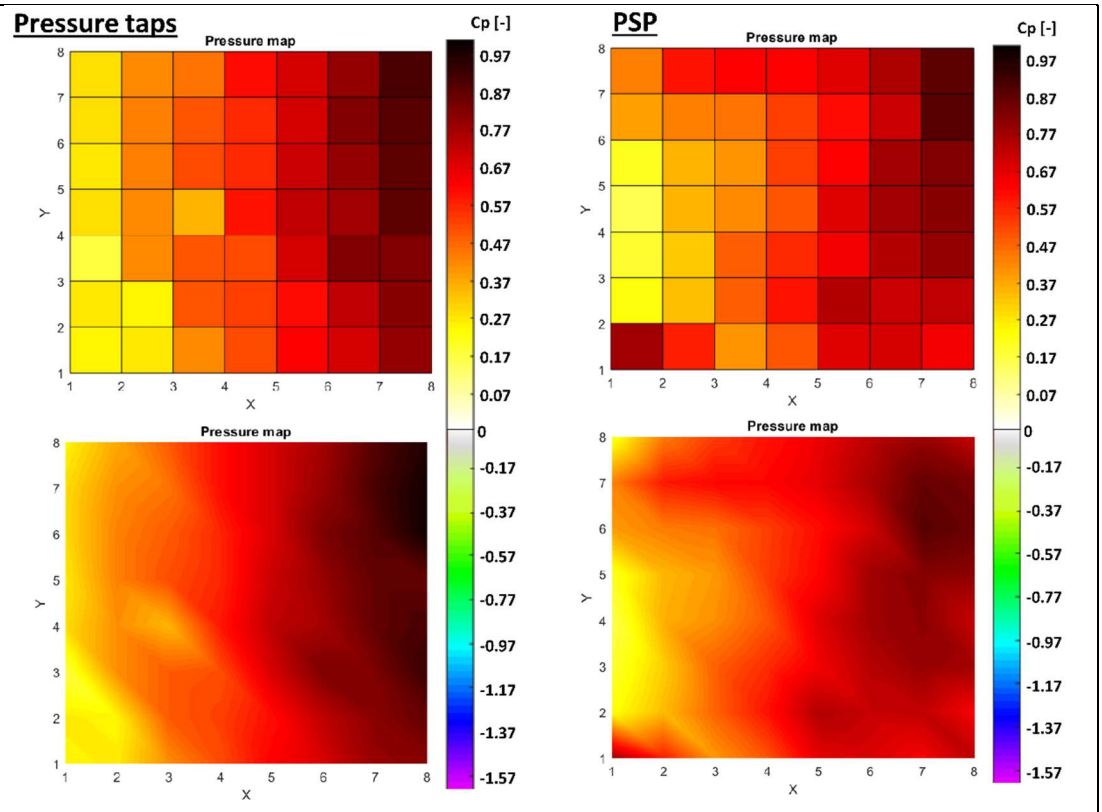
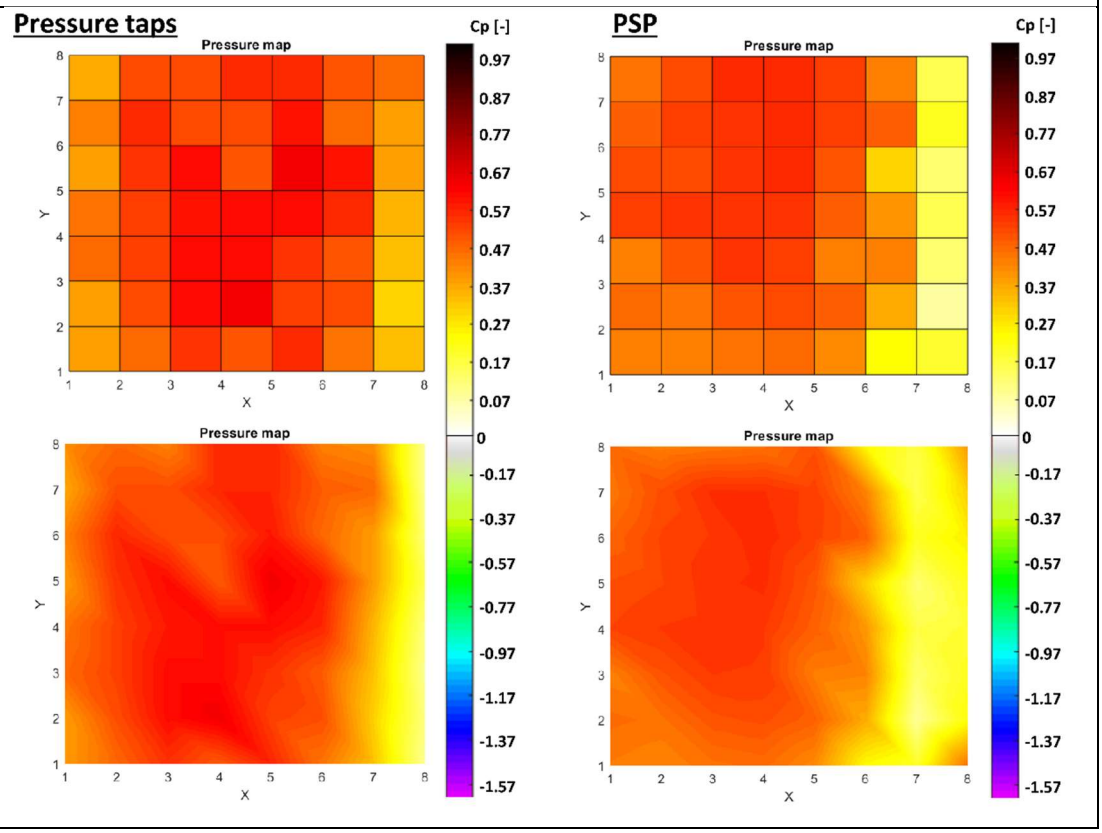
Rys. 132. Wykresy ostatecznej kalibracji ciśnieniowej systemu **PSP-Tb2** względem systemu punktowych czujników ciśnienia LIW-PK dla zakresu nadciśnienia (A) oraz wysokiego podciśnienia (B), gdzie: **Cp*** - współczynnik ciśnienia, wyrażony jako stosunek wartości ciśnienia w danym punkcie pomiarowym do wzorcowego ciśnienia aerodynamicznego 210 Pa, wyznaczony na podstawie wstępnej kalibracji ciśnienia systemu SQ-PSP w trybie VTM oraz wyników pomiarów ciśnienia w tunelu aerodynamicznym **technologią PSP**; **Cp** – analogiczny współczynnik ciśnienia, wyznaczony na podstawie wyników pomiarów ciśnienia w tunelu aerodynamicznym **techniką punktowych czujników ciśnienia**.

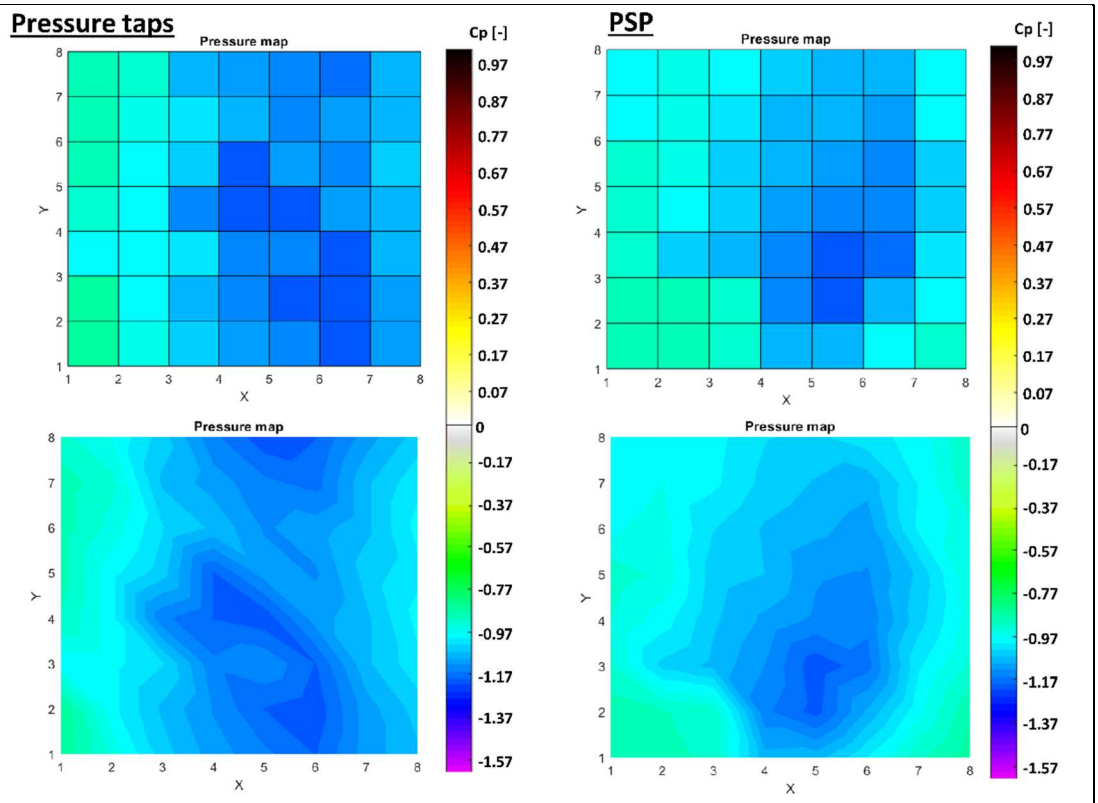
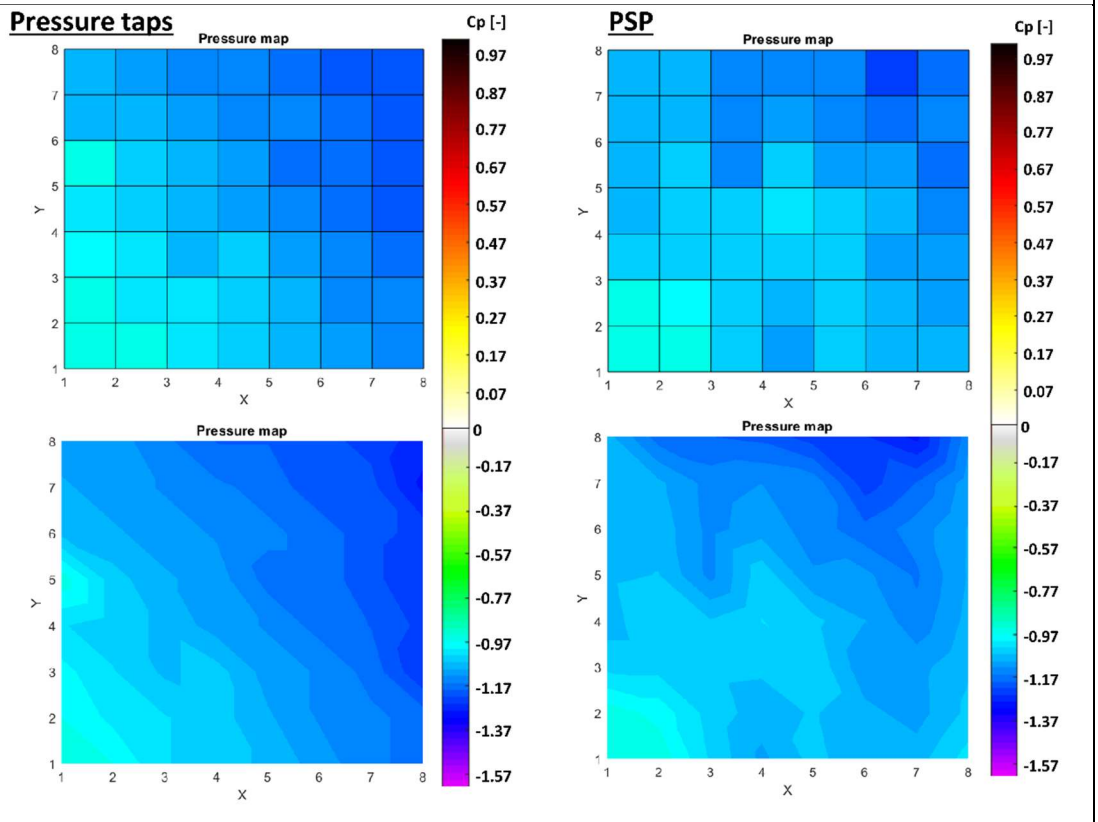
5.5.15. Porównanie wyników uzyskanych techniką czujników punktowych oraz techniką SQ-PSP, po wprowadzeniu ostatecznej kalibracji systemów SQ-PSP

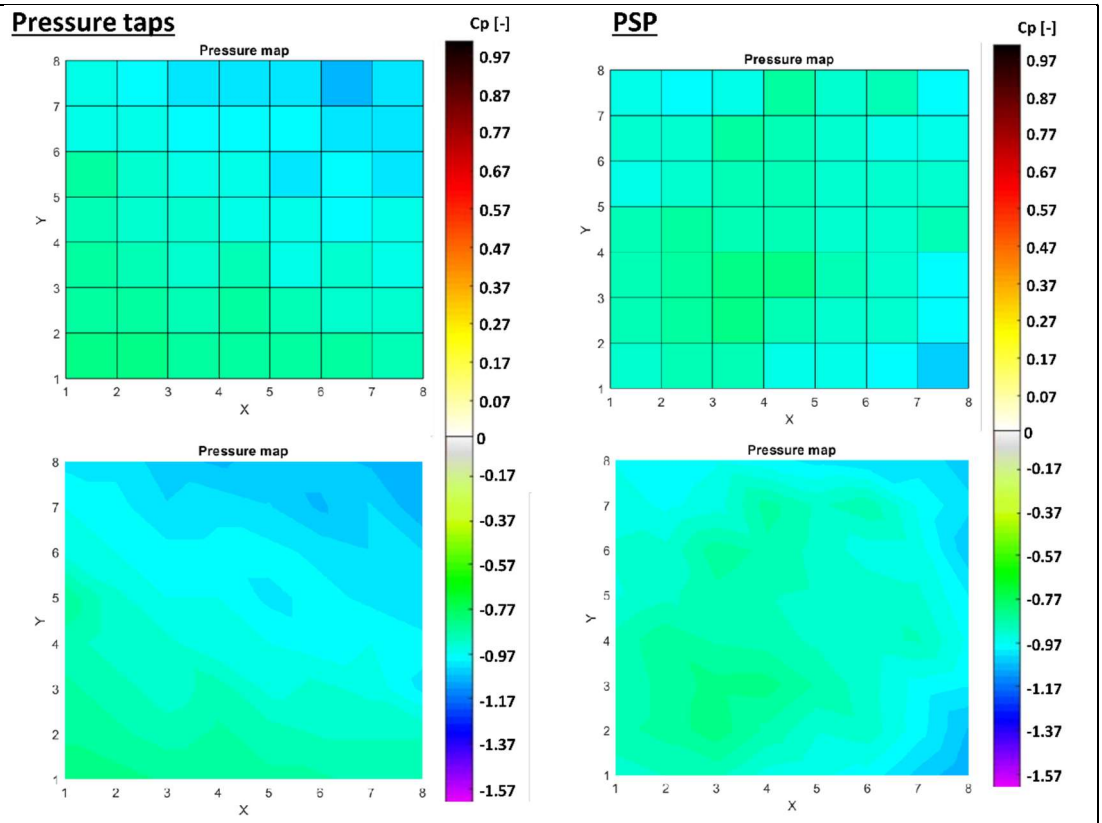
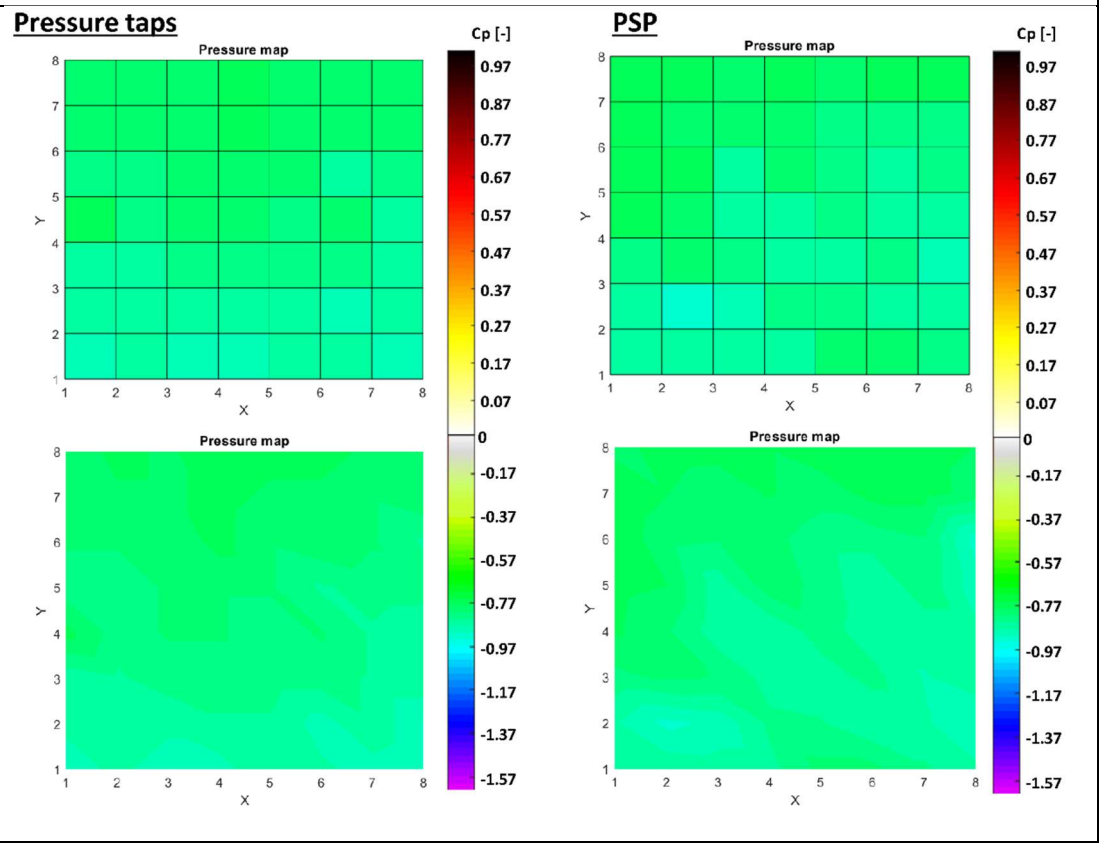
Po skalibrowaniu wyników uzyskanych przy pomocy techniki PSP, porównano mapy rozkładu ciśnienia na badanej powierzchni płytki pomiarowej uzyskane przy pomocy analizowanych systemów PSP (PSP-EE2, PSP-Tb2 oraz PSP-Eu2) oraz referencyjnego systemu punktowych czujników ciśnienia. Mapy rozkładu ciśnienia na badanej powierzchni płytki pomiarowej wyznaczone w LIW PK przy pomocy referencyjnej techniki punktowych czujników ciśnienia oraz systemów PSP-EE2, PSP-Tb2 i PSP-Eu2, dla prędkości wiatru równej 18 m/s oraz różnych kątów natarcia wiatru zestawiono odpowiednio w tabelach 30, 32 oraz 34.

Tab. 30. Zestawienie map rozkładu ciśnienia na badanej powierzchni płytki pomiarowej, wyznaczonych w LIW PK przy pomocy referencyjnej techniki punktowych czujników ciśnienia oraz systemu PSP-EE2, dla prędkości wiatru równej 18 m/s oraz różnych kątów natarcia wiatru (A).

A [°]	**Punktowe czujniki ciśnienia - LIW PK**	**System PSP-EE2 - LIW PK**
0		

30	 Pressure taps Pressure map Cp [-] 0.97 0.87 0.77 0.67 0.57 0.47 0.37 0.27 0.17 0.07 0 -0.17 -0.37 -0.57 -0.77 -0.97 -1.17 -1.37 -1.57 X Y PSP Pressure map
60	 Pressure taps Pressure map Cp [-] 0.97 0.87 0.77 0.67 0.57 0.47 0.37 0.27 0.17 0.07 0 -0.17 -0.37 -0.57 -0.77 -0.97 -1.17 -1.37 -1.57 X Y PSP Pressure map

90	 Pressure taps Pressure map Cp [-] 0.97 0.87 0.77 0.67 0.57 0.47 0.37 0.27 0.17 0.07 0 -0.17 -0.37 -0.57 -0.77 -0.97 -1.17 -1.37 -1.57 X Y PSP
120	 Pressure taps Pressure map Cp [-] 0.97 0.87 0.77 0.67 0.57 0.47 0.37 0.27 0.17 0.07 0 -0.17 -0.37 -0.57 -0.77 -0.97 -1.17 -1.37 -1.57 X Y PSP

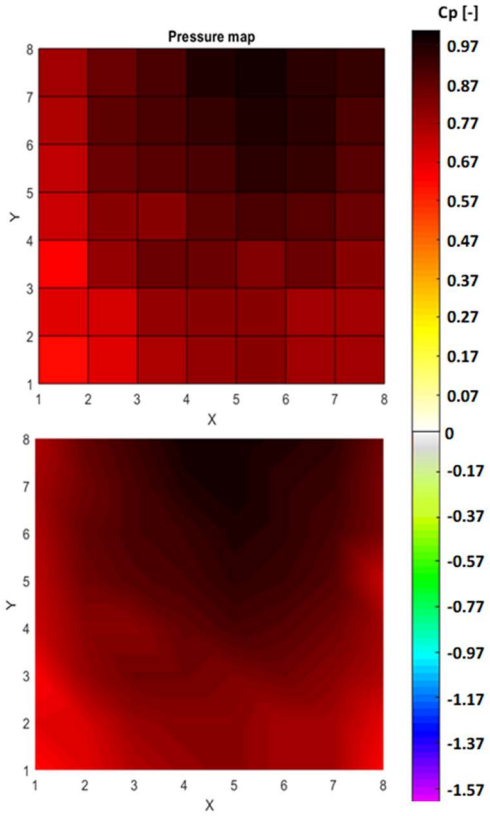
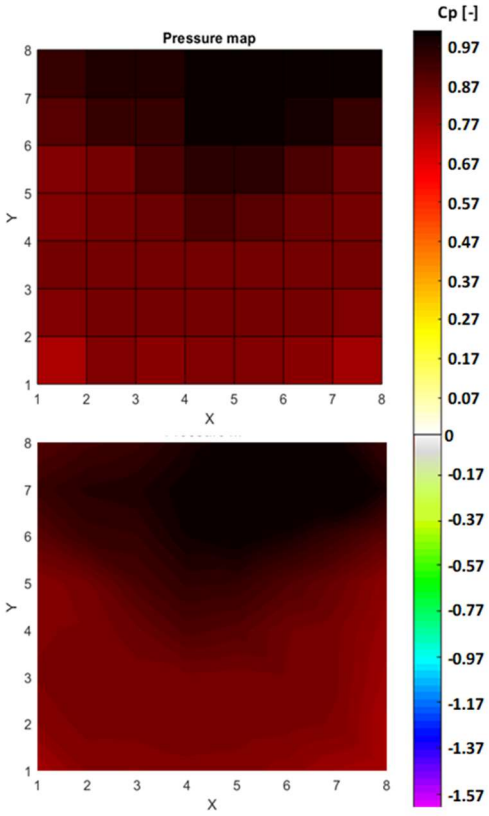
150	 Pressure taps PSP Pressure map Cp [-] 0.97 0.87 0.77 0.67 0.57 0.47 0.37 0.27 0.17 0.07 0 -0.17 -0.37 -0.57 -0.77 -0.97 -1.17 -1.37 -1.57 X Y
180	 Pressure taps PSP Pressure map Cp [-] 0.97 0.87 0.77 0.67 0.57 0.47 0.37 0.27 0.17 0.07 0 -0.17 -0.37 -0.57 -0.77 -0.97 -1.17 -1.37 -1.57 X Y

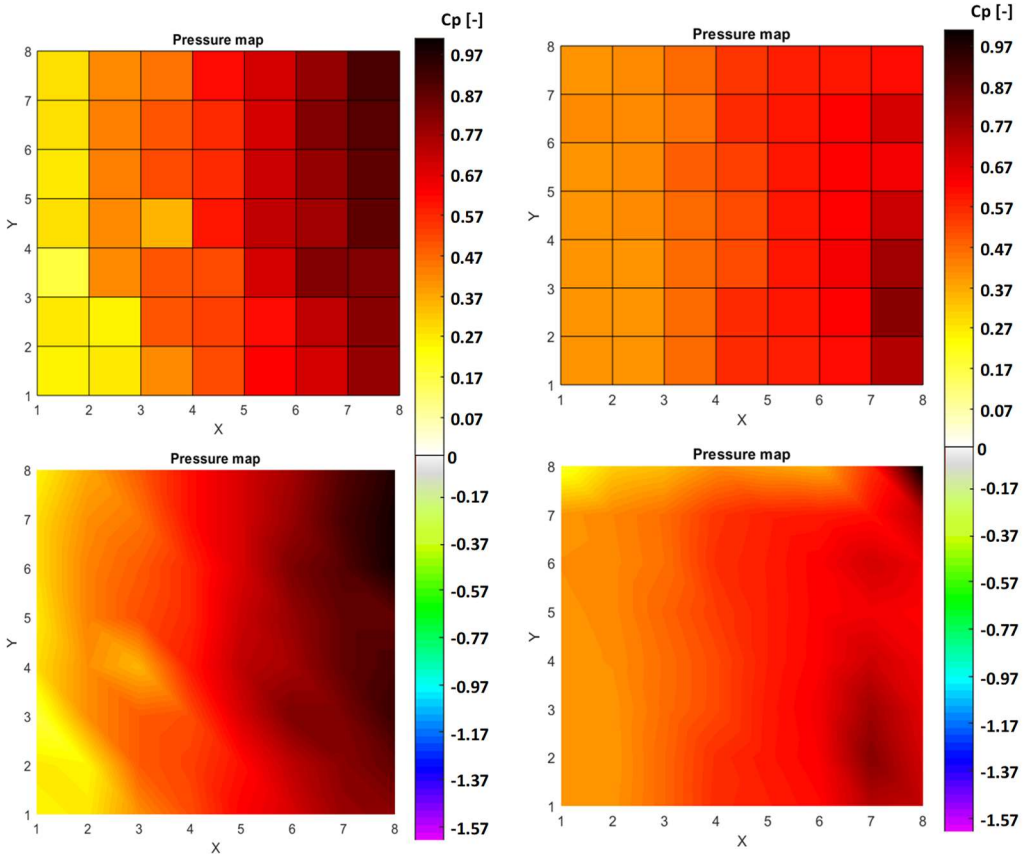
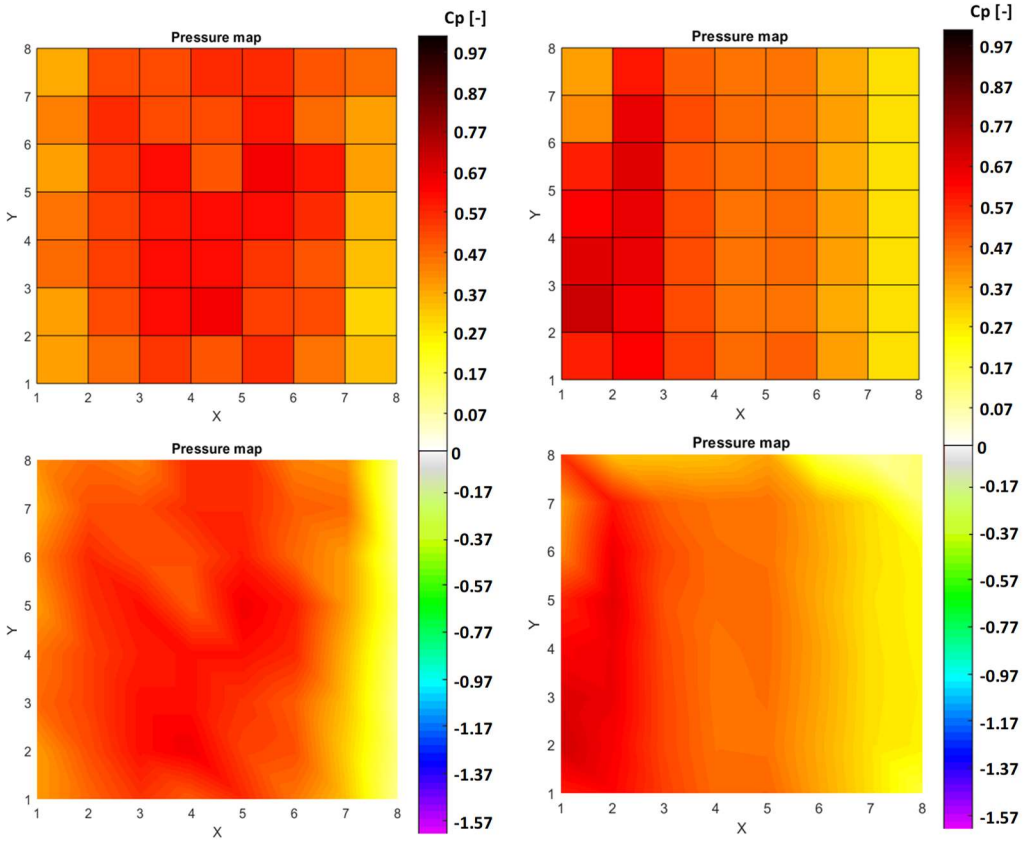
Analizując dane zestawione w tabeli 30 można stwierdzić, iż prawie dla wszystkich analizowanych kątów natarcia wiatru ogólny trend zmiany wartości ciśnienia bezwymiarowego jest analogiczny w przypadku map uzyskanych przy pomocy systemu PSP-EE2 oraz systemu czujników punktowych. Jedynie dla niektórych kątów natarcia wiatru (120°, 150°), głównie w obszarze występowania niewielkich podciśnień, obserwujemy pewne różnice w kierunku zmiany ciśnienia na mapach rozkładu ciśnienia wyznaczonych techniką PSP i techniką czujników punktowych. Dla kąta natarcia 60°, w przypadku map uzyskanych obydwiema technikami, możemy zauważyć charakterystyczną postać rozkładu ciśnienia, znamienną tym, iż najwyższe wartości ciśnienia obserwowane są w centralnej części mapy, natomiast przy prawej oraz lewej krawędzi płytki pomiarowej obserwowane są lekko obniżone wartości nadciśnienia, co prawdopodobnie wynika z rozpoczęcia procesu oderwania strumienia wiatru od powierzchni przy kącie natarcia 60°, w zadanych warunkach pomiarowych. Ze względu na opisane odstępstwa, zaobserwowane w przestrzennym rozkładzie ciśnień na badanej powierzchni dla map uzyskanych techniką PSP i techniką czujników punktowych w obszarze podciśnienia (głównie dla kątów natarcia wiatru 120° i 150°), dane te nie zostały poddane analizie ilościowej. W celu ilościowego porównania wyników uzyskanych przy zastosowaniu nowoopracowanego systemu PSP-EE2 z referencyjnymi mapami rozkładu ciśnienia na badanej powierzchni wyznaczonymi przy pomocy systemu czujników punktowych w LIW PK, dla każdego kąta natarcia wiatru, dla którego na mapach występowały wartości nadciśnienia, wyznaczono średni względny błąd pomiaru ciśnienia (δ_A) dla systemu PSP-EE2 względem systemu czujników punktowych LIW PK, analogicznie jak przy porównywaniu wyników uzyskanych w LIW PK oraz w DICCA-UniGe techniką czujników punktowych. Wyznaczone wartości błędów zestawiono w tabeli 31. Jak widać, wyznaczone wartości błędów pomiarowych dla analizowanych kątów natarcia wiatru oscylują wokół wartości 10 %, a wyznaczony średni błąd pomiarowy techniki PSP (δ_B) dla systemu PSP-EE2 w obszarze nadciśnienia wynosi 10,6 %. Przy takiej wartości błędu pomiarowego można przyjąć, iż system PSP-EE2 może zostać wykorzystany z dobrą dokładnością do mapowania rozkładu ciśnienia na powierzchniach modeli, gdzie występują nadciśnienia (parcia).

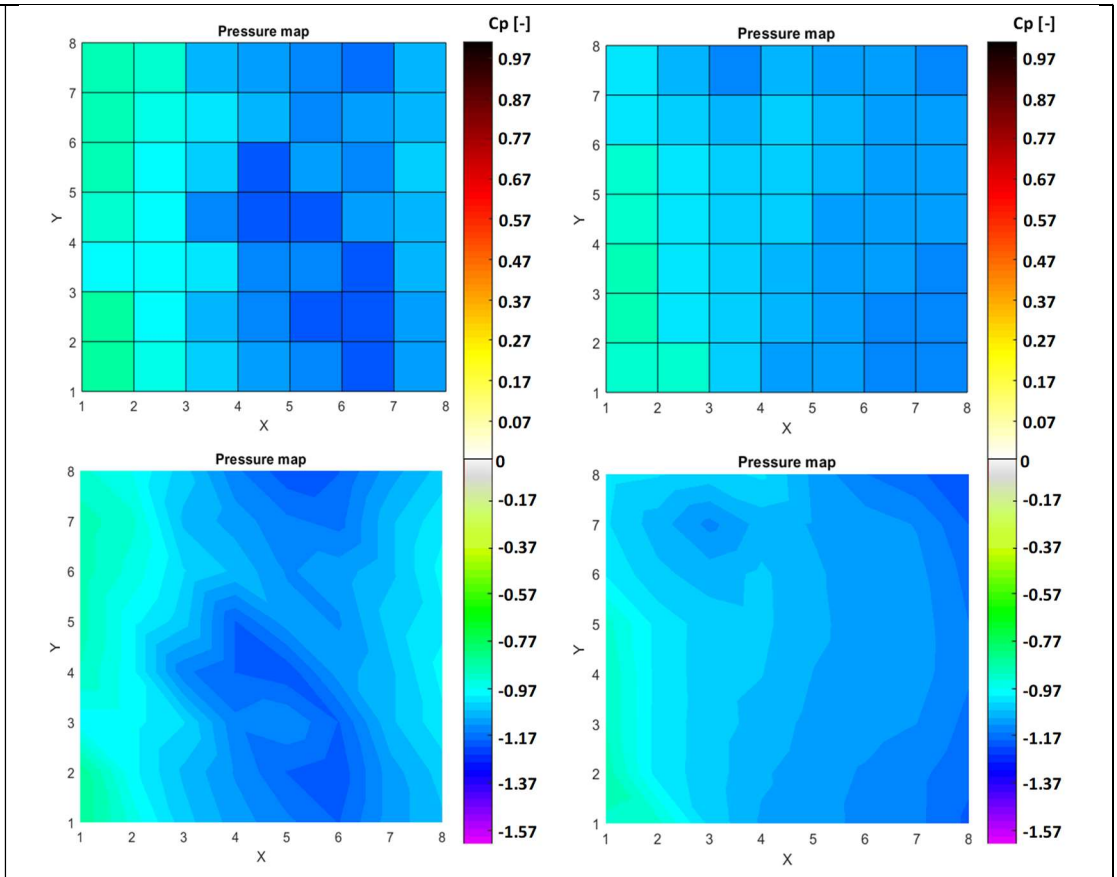
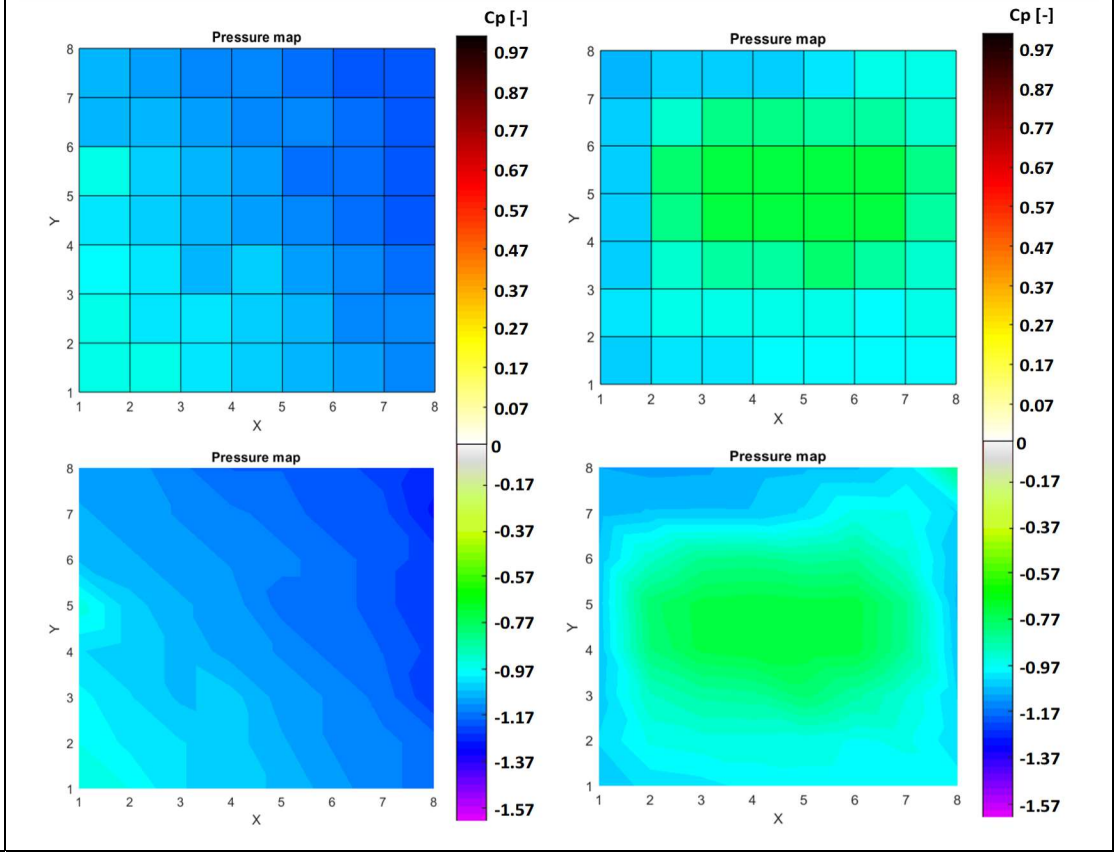
Tab. 31. Zestawienie średnich błędów pomiarowych dla systemu PSP-EE2.

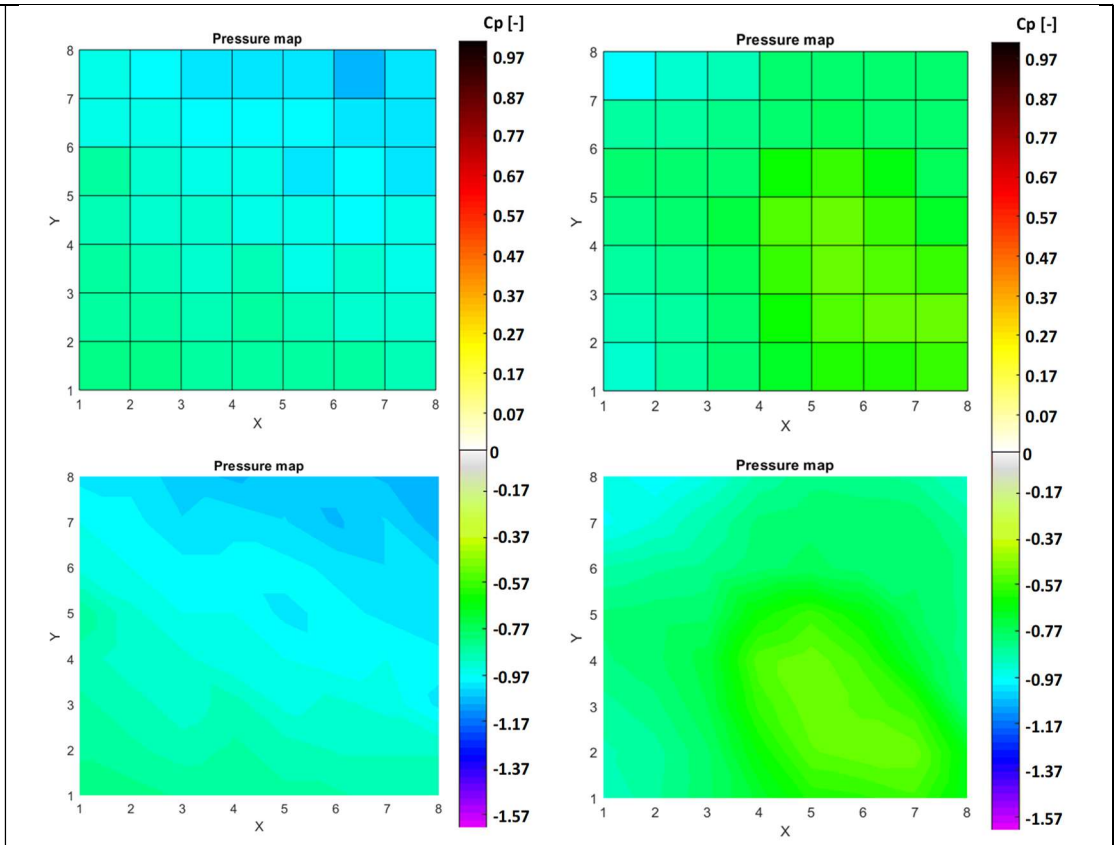
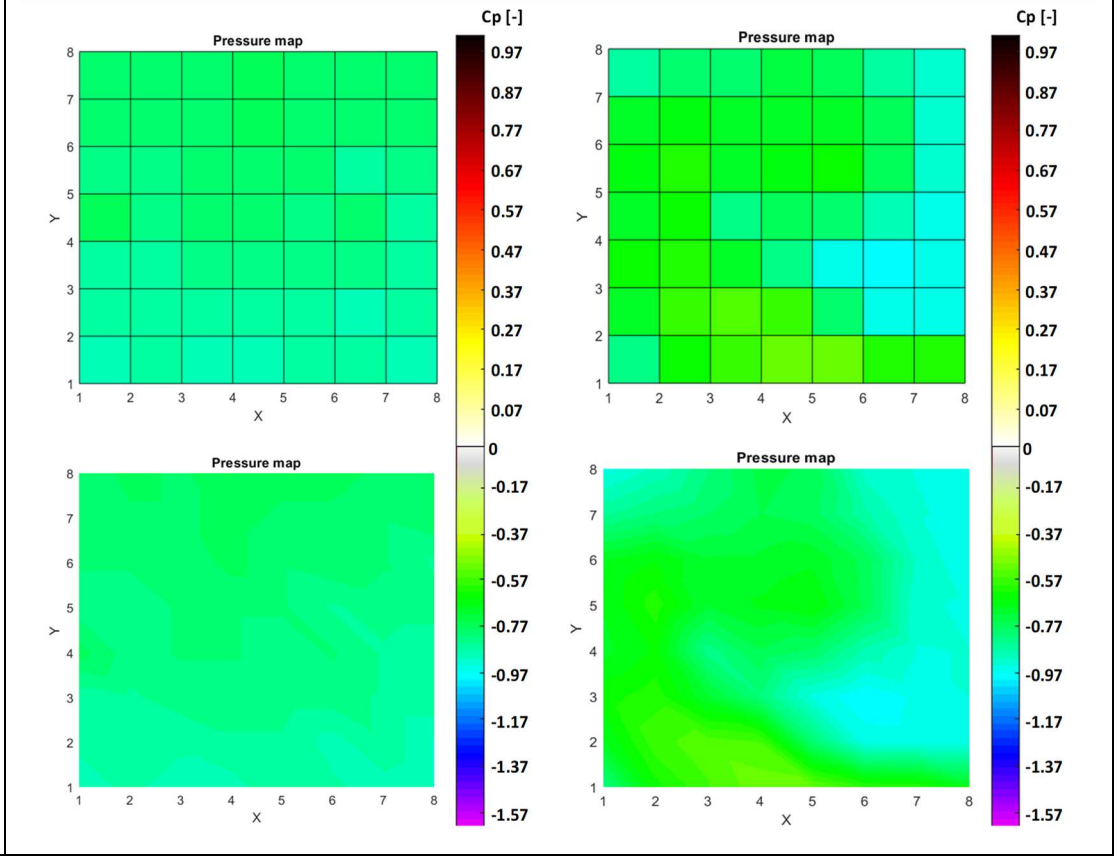
Kąt natarcia [°]	**δ_A [%]**	**δ_B [%]**
0	8.93	10.6
30	9.99	
60	13.5	

Tab. 32. Zestawienie map rozkładu ciśnienia na badanej powierzchni płytki pomiarowej, wyznaczonych w LIW PK przy pomocy referencyjnej techniki punktowych czujników ciśnienia oraz systemu PSP-Tb2, dla prędkości wiatru równej 18 m/s oraz różnych kątów natarcia wiatru (A).

A [°]	**Punktowe czujniki ciśnienia - LIW PK**	**System PSP-Tb2 - LIW PK**
0		

30	 Pressure map Cp [-] 0.97 0.87 0.77 0.67 0.57 0.47 0.37 0.27 0.17 0.07 0 -0.17 -0.37 -0.57 -0.77 -0.97 -1.17 -1.37 -1.57 X Y
60	 Pressure map Cp [-] 0.97 0.87 0.77 0.67 0.57 0.47 0.37 0.27 0.17 0.07 0 -0.17 -0.37 -0.57 -0.77 -0.97 -1.17 -1.37 -1.57 X Y

90	 Pressure map Cp [-] 0.97 0.87 0.77 0.67 0.57 0.47 0.37 0.27 0.17 0.07 0 -0.17 -0.37 -0.57 -0.77 -0.97 -1.17 -1.37 -1.57 X Y
120	 Pressure map Cp [-] 0.97 0.87 0.77 0.67 0.57 0.47 0.37 0.27 0.17 0.07 0 -0.17 -0.37 -0.57 -0.77 -0.97 -1.17 -1.37 -1.57 X Y

150	
180	

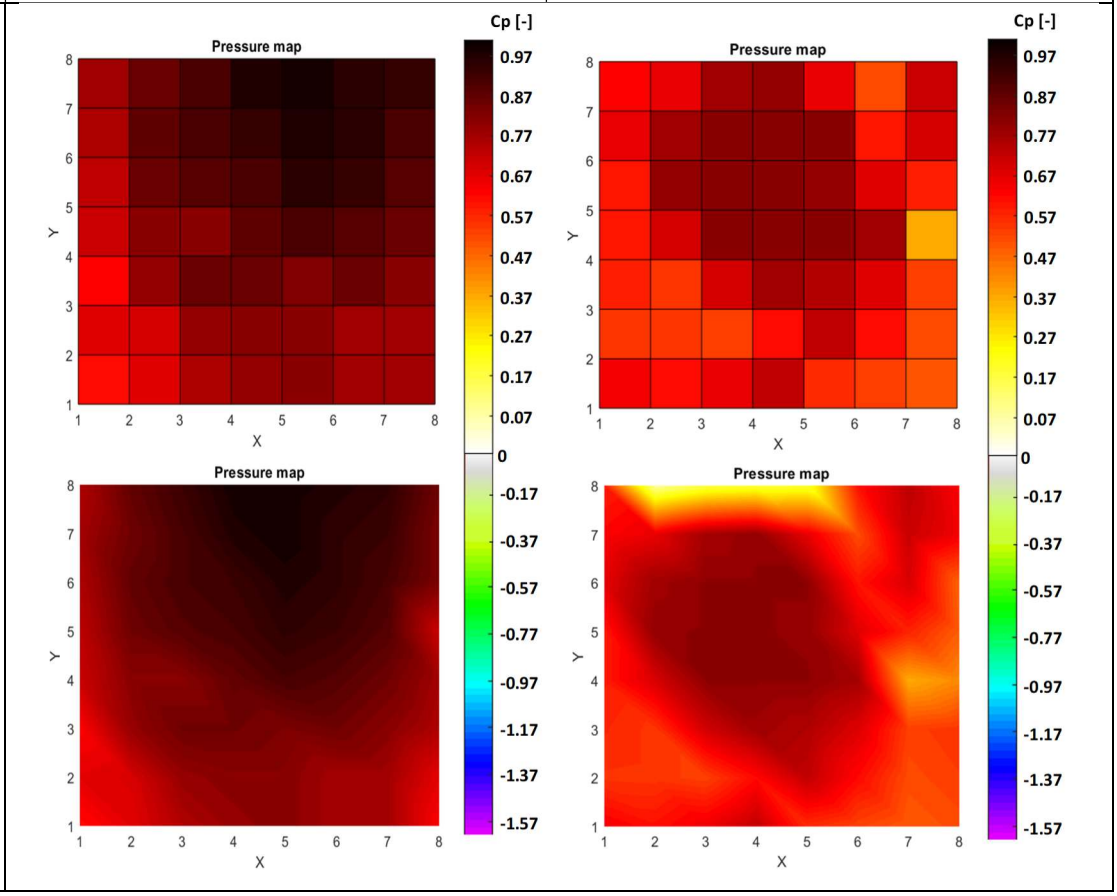
Analizując dane zestawione w tabeli 32 można stwierdzić, iż dla wszystkich analizowanych kątów natarcia wiatru w obszarze występowania nadciśnienia (0°, 30°, 60°) ogólny trend zmiany wartości ciśnienia bezwymiarowego jest analogiczny w przypadku map uzyskanych przy pomocy

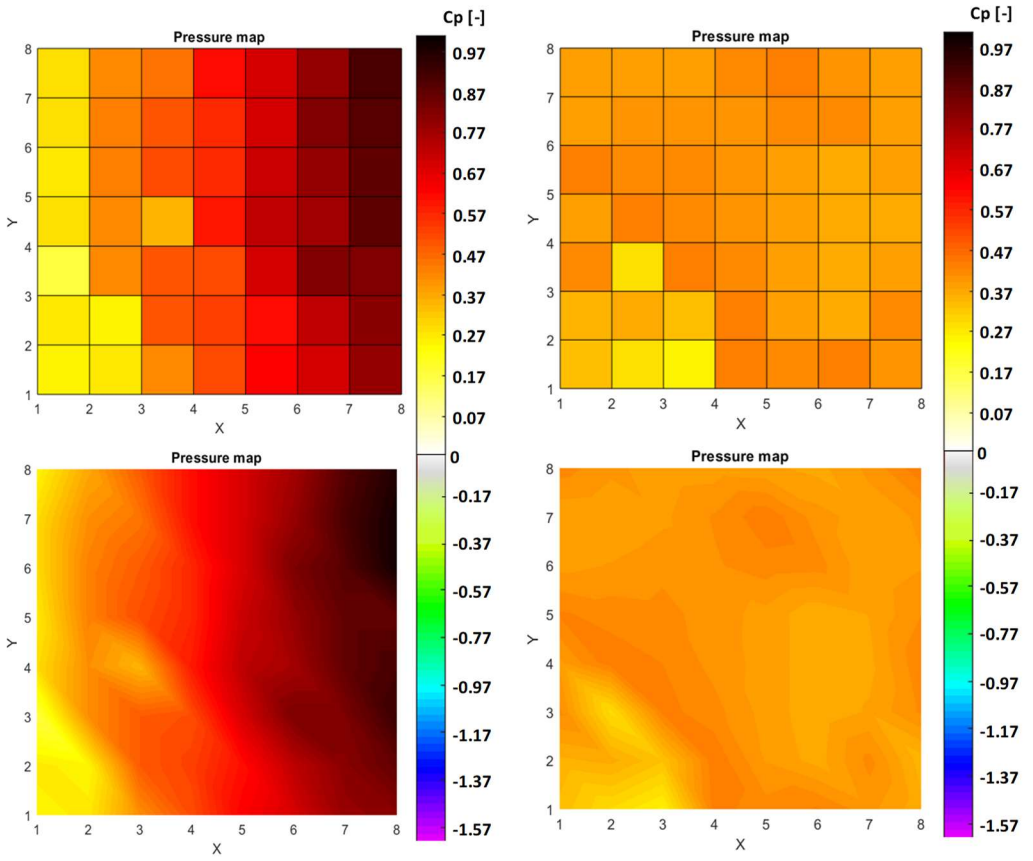
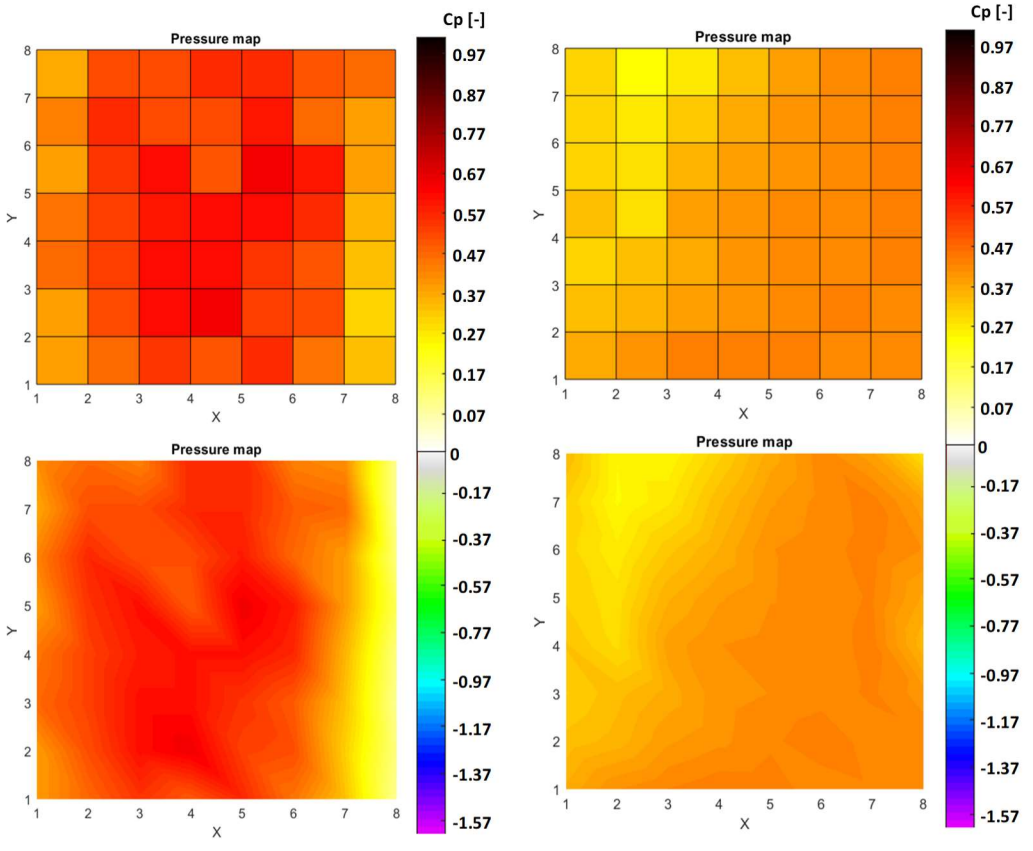
systemu PSP-Tb2 oraz systemu czujników punktowych. Natomiast dla obszaru występowania podciśnienia (dla kątów natarcia 90°, 120°, 150°, 180°) mapy ciśnienia zarejestrowane przy pomocy tych dwóch systemów znacząco się od siebie różnią. Dlatego, analogicznie jak w przypadku systemu PSP-EE2, ilościowej analizie danych poddano jedynie mapy zarejestrowane dla trzech pierwszych analizowanych kątów natarcia wiatru. Także dla systemu PSP-Tb2 wyznaczono średnie względne błędy pomiaru ciśnienia dla analizowanych kątów natarcia wiatru (δ_A) oraz średni względny błąd pomiaru ciśnienia techniką PSP (δ_B) dla systemu PSP-Tb2 w obszarze nadciśnień (względem systemu czujników punktowych LIW PK). Wyznaczone wartości błędów zestawiono w tabeli 33. Jak widać, średni względny błąd pomiaru ciśnienia dla systemu PSP-Tb2 w obszarze nadciśnienia jest nieco wyższy niż dla systemu PSP-EE2 i wynosi 16,8%, a wartości błędów dla poszczególnych kątów natarcia oscylują wokół tej wartości. Może to wynikać z różnicy we właściwościach spektroskopowych systemów PSP-EE2 i PSP-Tb2 oraz z występowania w tych systemach również innych niż zmiana grubości powłoki zjawisk wywołujących zmianę intensywności luminescencji, takich jak na przykład wygaszanie luminescencji oraz z różnej czułości na to zjawisko zastosowanych w tych powłokach sensorów luminescencyjnych.

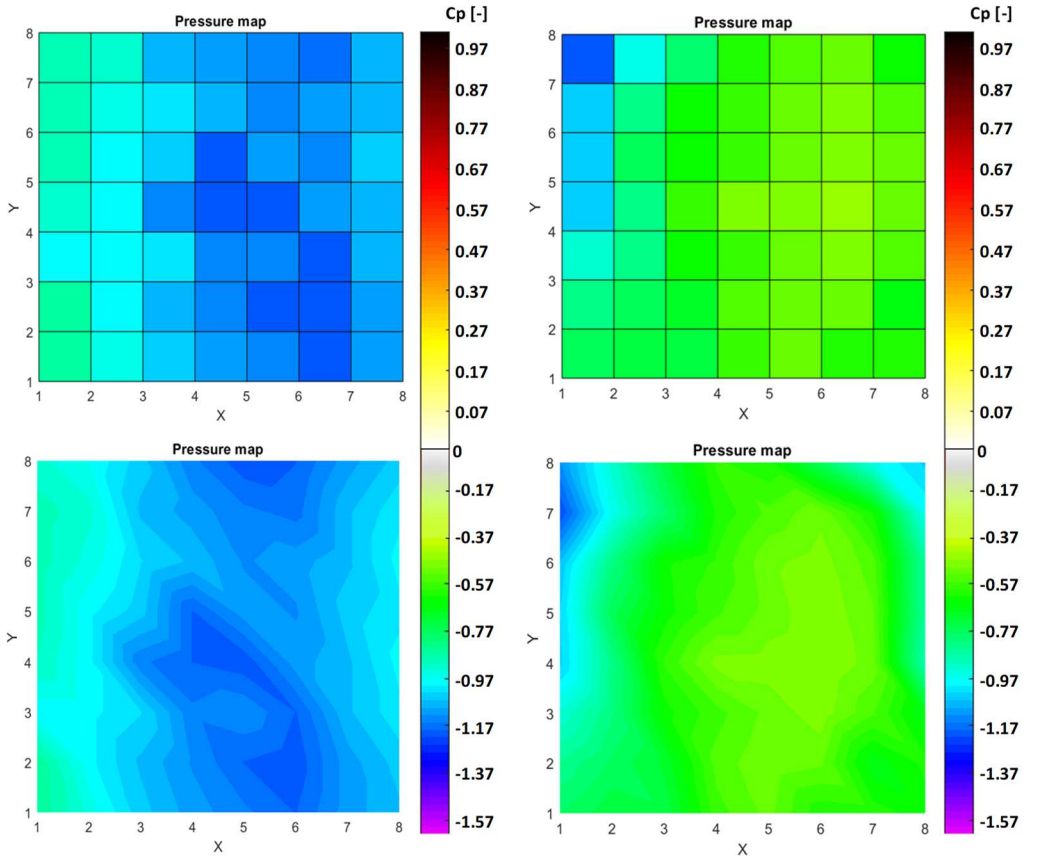
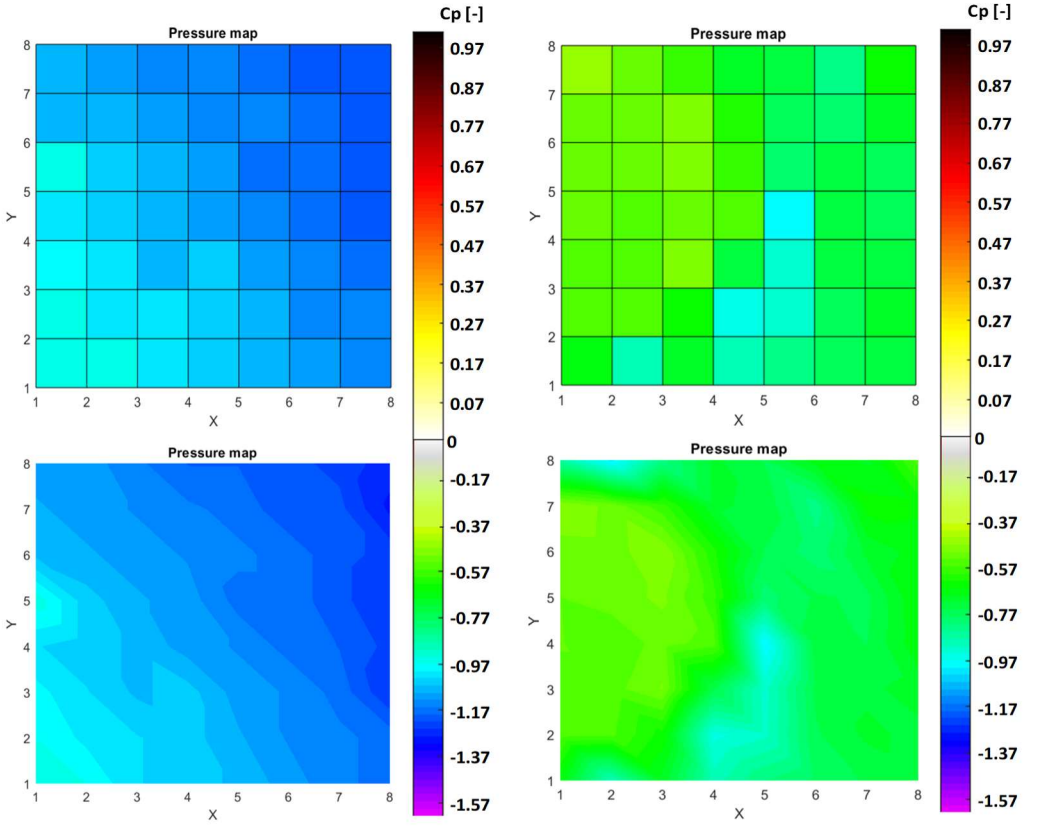
Tab. 33. Zestawienie średnich błędów pomiarowych dla systemu PSP-Tb2.

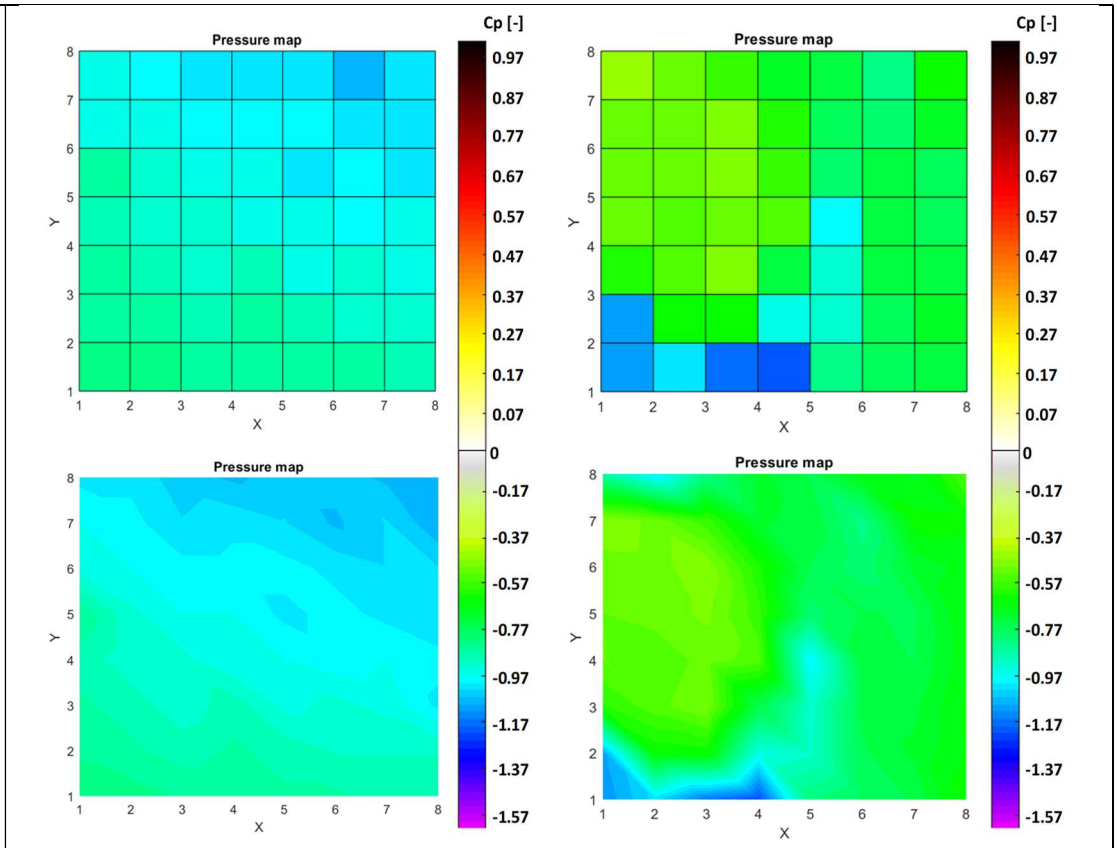
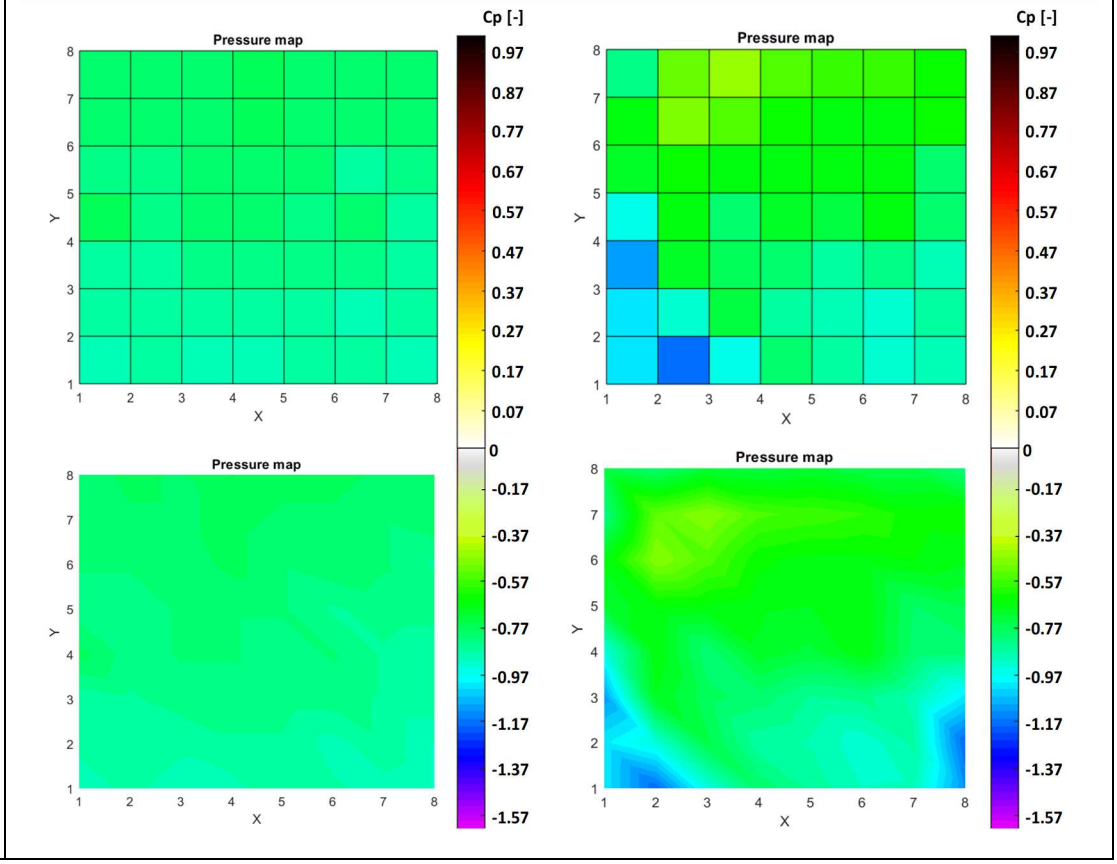
Kąt natarcia [°]	**δ_A [%]**	**δ_B [%]**
0	14.5	16.8
30	16.6	
60	20.2	

Tab. 34. Zestawienie map rozkładu ciśnienia na badanej powierzchni płytki pomiarowej, wyznaczone w LIW PK przy pomocy referencyjnej techniki punktowych czujników ciśnienia oraz systemu PSP-Eu2, dla prędkości wiatru równej 18 m/s oraz różnych kątów natarcia wiatru (A).

A [°]	**Punktowe czujniki ciśnienia - LIW PK**	**System PSP-Eu2 - LIW PK**
0		

30	 Pressure map Cp [-] 0.97 0.87 0.77 0.67 0.57 0.47 0.37 0.27 0.17 0.07 0 -0.17 -0.37 -0.57 -0.77 -0.97 -1.17 -1.37 -1.57 X Y
60	 Pressure map Cp [-] 0.97 0.87 0.77 0.67 0.57 0.47 0.37 0.27 0.17 0.07 0 -0.17 -0.37 -0.57 -0.77 -0.97 -1.17 -1.37 -1.57 X Y

90	 Pressure map Cp [-] 0.97 0.87 0.77 0.67 0.57 0.47 0.37 0.27 0.17 0.07 0 -0.17 -0.37 -0.57 -0.77 -0.97 -1.17 -1.37 -1.57 X Y
120	 Pressure map Cp [-] 0.97 0.87 0.77 0.67 0.57 0.47 0.37 0.27 0.17 0.07 0 -0.17 -0.37 -0.57 -0.77 -0.97 -1.17 -1.37 -1.57 X Y

150	
180	

Na podstawie danych zawartych w tabeli 34 można stwierdzić, iż dla wszystkich analizowanych kątów natarcia wiatru mapy rozkładu ciśnienia na badanej powierzchni, wyznaczone przy pomocy

systemu PSP-Eu2 oraz systemu czujników punktowych dla tych samych kątów natarcia, znacząco różnią się między sobą. Jedynie w przypadku map dla katów natarcia 0° oraz 30° można zauważyć pewne podobieństwa w zakresie kierunku zmiany ciśnienia na badanej powierzchni. Jednakże wartości ciśnień dla każdego kąta natarcia wyznaczone poszczególnymi technikami (tj. PSP i techniką czujników punktowych) znacząco różnią się między sobą, co pozwala stwierdzić, iż system PSP-Eu2 nie nadaje się do zastosowania do mapowania rozkładu ciśnienia na badanych powierzchniach w rozważanym zakresie ciśnień. Należy zwrócić uwagę, iż system PSP-Eu2 różni się od systemów PSP-EE2 i PSP-Tb2 nie tylko zastosowanym sensorem luminescencyjnym, ale także rodzajem matrycy polimerowej i rodzajem oraz ilością rozpuszczalnika. Z generalnych obserwacji poczynionych podczas pomiarów wynika, iż matryca HEA, H_2O (m_{HEA}:m_{H_2O}=1:5), zastosowana w systemach PSP-EE2 i PSP-Tb2 jest o wiele bardziej elastyczna niż matryca BMA-co-DEGDMA, DOF (25 %), zastosowana w systemie PSP-Eu2. Ponieważ podejrzewa się, iż dominującą rolę w mechanizmie działania analizowanych systemów PSP w tunelu aerodynamicznym w rozważanym zakresie ciśnień odgrywa zjawisko zmiany grubości powłoki, to z dużym prawdopodobieństwem można przypuszczać, iż największy wpływ na czułość takich systemów ma rodzaj matrycy oraz ilość zaabsorbowanego rozpuszczalnika, a także właściwości spektroskopowe całego systemu.

5.5.16. Perspektywy przyszłego wykorzystania technik PSP

Systemy typu SQ-PSP mogą znaleźć wiele zastosowań w różnych dziedzinach przemysłu. Poza zaprezentowanym w niniejszej pracy zastosowaniem tych systemów do mapowania rozkładu ciśnienia na powierzchniach modeli budynków wysokościowych podczas niskociśnieniowych testów w tunelach aerodynamicznych oraz wykorzystaniem tych systemów w połączeniu ze skonstruowanym w ramach niniejszej pracy luminescencyjnym skanerem do mapowania nacisku niewielkich ciał stałych na powierzchnie płaskie, systemy te mogą być wykorzystane do specjalistycznych zastosowań na potrzeby konkretnych gałęzi przemysłu. Na przykład, w medycynie systemy takie mogą w przyszłości zostać zastosowane jako układy do badania nacisku części ludzkiego ciała na różne powierzchnie w celu wykrywania i leczenia wad wrodzonych i nabytych oraz poprawy komfortu użytkowania akcesoriów medycznych takich jak wózki inwalidzkie, protezy czy materace ortopedyczne. Potencjalne urządzenie przeznaczone do tego celu mogłoby mieć analogiczną formę jak skonstruowany w ramach niniejszej pracy luminescencyjny skaner, ale być nieco większe oraz odpowiednio przystosowane do wymagań stawianych urządzeniom medycznym. Innym zastosowaniem systemów SQ-PSP w odniesieniu do badań ludzkiego ciała może być, na przykład, badanie obciążenia mięśni operatorów podczas obsługi maszyn ręcznych, pośrednio poprzez wyznaczenie rozkładu siły działającej na dany fragment ludzkiego ciała (np. ramienia lub obręczy barkowej). Systemy SQ-PSP o nieco większej wytrzymałości mechanicznej niż te analizowane w niniejszej pracy mogą także zastąpić klasyczne systemy typu OQ-PSP, stosowane w wysokociśnieniowych testach aerodynamicznych maszyn transportowych (samochodów, samolotów).

Potencjalną zaletą zastosowania systemów SQ-PSP może być choćby znacząco niższa cena sensorów luminescencyjnych stosowanych w tych systemach (związki organiczne, kompleksy lantanowców) w porównaniu do bardzo kosztownych sensorów na bazie kompleksów metali szlachetnych, stosowanych w standardowych systemach OQ-PSP. Innym specjalistycznym zastosowaniem, na które już istnieje zapotrzebowanie w przemyśle, jest badanie w czasie rzeczywistym rozkładu cząstek stałych, transportowanych ze strumieniem płynu, na powierzchni, w którą uderzają wraz z tym strumieniem oraz wyznaczanie siły oddziaływania tych cząstek na analizowaną powierzchnię oraz na powierzchnie elementów urządzeń stosowanych do transportu płynu, takich jak łopatki wirników turbin. Zapotrzebowanie na tego typu układ pomiarowy występuje w firmach zajmujących się projektowaniem przemysłowych turbin oraz wentylatorów do transportu mediów roboczych w dużych zakładach produkcyjnych. Innym potencjalnym zastosowaniem systemów SQ-PSP może być mapowanie rozkładu obciążeń jakim poddawane są elementy różnych maszyn w trakcie ich pracy, co jest ważnym zagadnieniem w przypadku badań wytrzymałościowych takich urządzeń, prowadzonych przez firmy zajmujące się ich projektowaniem oraz kontrolą jakości na potrzeby najróżniejszych gałęzi przemysłu. Potencjalne zastosowanie systemów SQ-PSP można także odnaleźć w przemyśle oponiarskim, jako systemy pomiarowe do rejestracji ciśnienia wywieranego na powierzchnię przez bieżnik opony samochodów osobowych, terenowych, ciężarówek, pojazdów rolniczych oraz samolotów, a także do pomiaru wpływu prędkości, ruchu i sił bezwładności na oponę. Innym potencjalnym zastosowaniem układów SQ-PSP w obrębie motoryzacji są systemy sensoryczne do pomiaru rozkład nacisku pomiędzy piórem wycieraczki, a szybą co jest bardzo ważne gdyż jednorodne rozłożenie siły wpływa na poprawę widoczności, a zbyt duży gradient siły może prowadzić do zadrapania lub wytarcia powierzchni szyby. Systemy SQ-PSP mogą tez potencjalnie zostać zastosowane do badania rozkładu ciśnienia hydrodynamicznego na przykład podczas badań zbiorników wodnych, elementów i urządzeń poruszających się w cieczach lub poddanych działaniu cieczy będącej w ruchu, takich jak na przykład maszyny transportu morskiego oraz falochrony czy morskie platformy wiertnicze.

6. WNIOSKI

Na podstawie przedstawionych w niniejszej pracy wyników badań systemów typu Solvent Quenched Pressure Sensitive Paints można stwierdzić, iż w układach takich, składających się z matrycy polimerowej z zaabsorbowanym rozpuszczalnikiem oraz odpowiedniego sensora luminescencyjnego, występuje kilka zjawisk powodujących czułość tych systemów na zmiany ciśnienia w układzie. Należą do nich rozpuszczalnikowe i tlenowe wygaszanie luminescencji oraz zmiana grubości powłoki SQ-PSP. Zjawiska te odpowiadają za zmianę odpowiedzi systemu sensorycznego w różnych zakresach ciśnień różnicowych lub mogą też zachodzić równolegle. Dlatego systemy, w których równolegle występują wspomniane zjawiska mogą być potencjalnie bardziej czułe w specyficznych warunkach pomiarowych, ze względu na wzajemne wzmacnianie się wpływu tych zjawisk na odpowiedź sensora.

Zjawiska rozpuszczalnikowego wygaszania luminescencji oraz zmiany luminescencji ze zmianą grubości powłoki występują dla wszystkimi analizowanych systemów SQ-PSP. Natomiast występowanie zjawiska tlenowego wygaszania luminescencji zaobserwowano jedynie w przypadku systemów znakowanych sensorami organicznymi o skondensowanych pierścieniach aromatycznych oraz referencyjnymi sensorami z rodziny kompleksów metali szlachetnych, stosowanych w standardowych systemach OQ-PSP. Czyni to je szczególnie interesującymi ze względu na równoległe skumulowanie nawet trzech zjawisk odpowiedzialnych za czułość tych układów na zmiany ciśnienia, na którą można wpływać poprzez zmianę składu kompozycji. Systemy znakowane sensorami organicznymi z rodziny węglowodorów poliaromatycznych cechują się jednak niekorzystnymi właściwościami spektroskopowymi, takimi jak emisja sensora w obszarze światła niebieskiego, co utrudnia późniejszą analizę obrazów ze względu na częściowe nakrywanie sygnału sensora z sygnałem pochodzącym od źródła światła wzbudzenia.

Zmieniając skład kompozycji SQ-PSP na przykład poprzez zmianę rodzaju oraz zawartości rozpuszczalnika możemy regulować czułość tych systemów na zmiany ciśnienia. Zwykle ze wzrostem zawartości rozpuszczalnika rośnie czułość systemów SQ-PSP.

W przypadku rozpuszczalników z grupy ftalanów dialkilowych, ze wzrostem długości łańcucha alifatycznego w cząsteczce zastosowanego rozpuszczalnika rośnie czułość systemów SQ-PSP. Niestety, matryce polimerowe na bazie metakrylanów wykazują ograniczoną zdolność absorpcji rozpuszczalników z grupy ftalanów o długich łańcuchach alifatycznych. Dlatego, bardzo ciężko jest uzyskać stabilną powłokę SQ-PSP zawierającą powyżej 30 % mas. tych rozpuszczalników.

W przypadku zastosowania sensorów luminescencyjnych rozpuszczalnych w wodzie, jako matrycę polimerową można zastosować hydrożele na bazie polimerów hydrofilowych i wody. Takim polimerem jest poli(akrylan 2-hydroxyetylu) (poli(HEA)), który tworzy stabilne powłoki o zawartości wody nawet do 90 %mas. Powłoki, te ze względu na bardzo dużą zawartość rozpuszczalnika są o wiele bardziej elastyczne od powłok zawierających rozpuszczalniki organiczne, dzięki czemu, w

przypadku pomiarów w trybie VTM, wykazują bardzo dużą odkształcalność, co znacznie zwiększa ich czułość na zmiany ciśnienia, na skutek występowania zjawiska zmiany grubości próbki pod wpływem kierunkowego oddziaływania ciśnienia. Jednak wadą systemów na bazie hydrożeli jest fakt, iż woda posiada stosunkowo niską temperaturę wrzenia (100°C), co może potencjalnie zaburzać wyniki testów aerodynamicznych jeśli pomiary nie są wykonywane wystarczająco szybko, na skutek częściowego odparowywania wody w trakcie pomiarów.

Stężenie sensora w powłoce SQ-PSP nie może być zbyt duże, gdyż do pewnego granicznego stężania sensora czułość systemu SQ-SPP na zmiany ciśnienia pozostaje stała, ale po przekroczeniu tego stężenia czułość zaczyna spadać na skutek zjawiska stężeniowego wygaszania luminescencji sensora. Dlatego bardzo ważny jest dobór odpowiedniego stężenia sensora w kompozycji SQ-PSP. Zastosowanie zbyt niskiego stężenia może skutkować zbyt słabym sygnałem sensora i trudnościami z jego rejestracją w trakcie rzeczywistych testów aerodynamicznych, natomiast zbyt wysokie stężenie sensora może spowodować zmniejszenie czułości układu.

Istotnym parametrem sensorów luminescencyjnych do systemów PSP jest fotostabilność w warunkach pomiarów, oraz odporność na wahania temperatury. Większość badanych w niniejszej pracy sensorów jest wystarczająco fotostabilna do zastosowań w systemach PSP oraz wykazuje niewielkie zmiany intensywności luminescencji ze zmianą temperatury. Największe zmiany intensywności luminescencji ze zmianą temperatury wykazują sensory z rodziny kompleksów europu, dzięki czemu mogą one być zastosowane w systemach typu Temperature Sensitive Paints do mapowania rozkładu temperatury na powierzchniach obiektów, w sytuacjach, gdy pomiar kamerą termowizyjną jest niemożliwy (np. obiektów pod szkłem). Tym niemniej, w niskociśnieniowych testach aerodynamicznych, gdzie wahania temperatury są bardzo małe, czułość kompleksów europu na zmiany temperatury nie jest aż tak duża, aby wahania temperatury mogły w zauważalny sposób wpłynąć na wyniki pomiarów rozkładu ciśnienia przy użyciu systemów SQ-PSP znakowanych tymi sensorami.

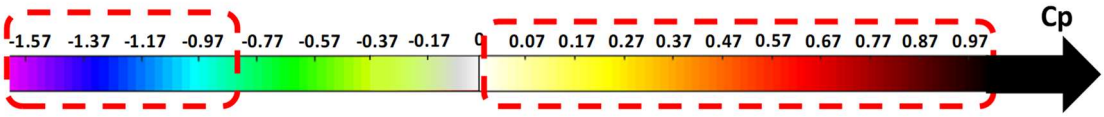
Przy optymalnym stężeniu sensora luminescencyjnego w powłoce PSP, intensywność luminescencji jest liniową funkcją grubości powłoki do pewnej granicznej grubości, powyżej której intensywność luminescencji ulega nasyceniu. Dla większości analizowanych systemów SQ-PSP wspomniana graniczna grubość powłoki waha się w granicach od 2,5 mm do 3,5 mm. Dlatego, zarówno do testów aerodynamicznych jak i do mapowania nacisku ciał stałych na powierzchnie płaskie przy pomocy skonstruowanego skanera, nie zaleca się stosowania powłok SQ-PSP o grubości powyżej 2,5 mm.

Intensywność luminescencji emitowanej z powłoki PSP w ustalonych warunkach pomiarowych zależy nie tylko od grubości powłoki PSP i stężenia sensora, ale również od struktury sensora. W przypadku systemów SQ-PSP na bazie hydrożeli poli(HEA) znakowanych sensorami z rodziny kompleksów terbu zawierających w swoich cząsteczkach cząsteczki wody, ze wzrostem ilości cząsteczek wody zawartych w jednej cząsteczce sensora maleje czułość systemów SQ-PSP

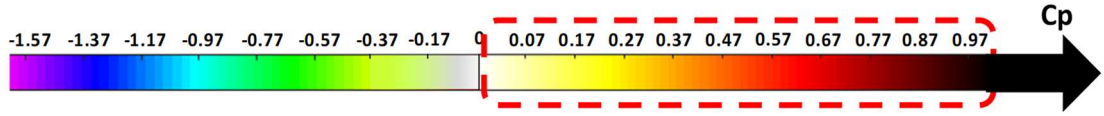
znakowanych tym sensorem oraz jednocześnie spada jego intensywność luminescencji. Z kolei, w przypadku systemów SQ-PSP na bazie matrycy BMA-co-DEGDMA, DOF, znakowanych węglowodorami poliaromatycznymi, wraz ze wzrostem ilości skondensowanych pierścieni aromatycznych w cząsteczkach tych sensorów, rośnie czułość znakowanych nimi systemów SQ-PSP. Jednak, dokładne wyjaśnienie wymienionych zależności wymaga dalszych badań.

Możliwe jest bardzo dobre odwzorowanie rzeczywistego otoczenia aerodynamicznego konstrukcji budowlanych w przestrzeni pomiarowej obydwu analizowanych tuneli aerodynamicznych LIW PK oraz DICCA-UniGe. Jednakże w tunelu DICCA-UniGe w stosunkowo niewielkiej odległości za stołem roboczym (ok. 1,5 m) kanał wiatrowy skręca, co w pewnych warunkach może powodować nienaturalną zmianę otoczenia aerodynamicznego badanych obiektów, a w konsekwencji zaburzać rejestrowany rozkład ciśnienia na ich powierzchni.

Niektóre spośród przebadanych systemów SQ-PSP mogą z powodzeniem zostać zastosowane do mapowania rozkładu ciśnienia wywołanego działaniem wiatru na powierzchniach modelowych budynków wysokościowych w tunelach aerodynamicznych dla całego obszaru nadciśnienia (tj. systemy PSP-Tb2 oraz PSP-EE2). Ponadto, w pewnych warunkach, niektóre systemy (np. system PSP-EE2) mogą być wykorzystane do analogicznych pomiarów w obszarze podciśnienia (ciśnienia ssącego), tak jak pokazano na rysunku 133. Jednakże mapy rozkładu ciśnienia na badanych powierzchniach w obszarze nadciśnienia są zwykle lepszej jakości niż w obszarze podciśnienia. Zatem cel niniejszej pracy doktorskiej został osiągnięty.



Rys. 133. Zakres operacyjny systemu PSP-EE2.



Rys. 134. Zakres operacyjny systemu PSP-Tb2.

7. Bibliografia

1. H. Walden, J. Stasiak. *Mechanika cieczy i gazów*. Warszawa: Arkady, 1971.
2. C. Tropea, A.L. Yarin, J.F. Foss. *Springer Handbook of Experimental Fluid Mechanics*. Heidelberg: Springer-Verlag, 2007.
3. E. Romer. *Miernictwo przemysłowe*. Warszawa: Państwowe Wydawnictwo Naukowe, 1978.
4. E.B. Jones. *Instrument Technology. Measurement of Pressure, Level, Flow and Temperature*. Trowbridge: Butterworth & Co, 1974.
5. E. Willemsen, J. Wisse. Design for wind comfort in The Netherlands: Procedures, criteria and open research issues. *Journal of Wind Engineering and Industrial Aerodynamics*. 2007, T. 95, s. 1541–1550.
6. A. Flaga. *Wind Engineering. Basics and application.* Warszawa: Arkady, 2008.
7. B.G. Mclachlan, J.H. Bell. Pressure-sensitive paint in aerodynamic testing. *Exper. Therm. Fluid Sci.* 1995, T. 10, s. 470–485.
8. M. Tsvirko, B. Kalota. Oxygen, pressure and temperature luminescent sensors. *Wiadomości Chemiczne*. 2011, T. 65, s. 1070–1097.
9. M. Obata, R. Asato, S. Hirohara, K. Mitsuo. Effect of polymer matrix on the performance of pressure-sensitive paint comprising 5,10,15,20-tetrakis(pentafluorophenyl)¬porphinato platinum(II) and poly(1,1,1,3,3,3-hexafluoroisopropyl-co-tert-butyl methacrylates). *Journal of Applied Polymer Science*. 2016, T. 133, s. 1–10.
10. T. Liu, J.P. Sullivan. *Pressure and Temperature Sensitive Paints*. S.l.: Springer Nature, 2005.
11. M.I.J. Stich, S. Nagl, O.S. Wolfbeis, U. Henne, M. Schaeferling. A Dual Luminescent Sensor Material for Simultaneous Imaging of Pressure and Temperature on Surfaces. *Adv. Funct. Mater.* 2008, T. 18, s. 1399–1406.
12. Y.K. Tovbin. *Small Systems and Fundamentals of Thermodynamics*. Boca Raton: CRC Press, 2018.
13. J.H.S. Lee, K. Ramamurthi. *Fundamentals of Thermodynamics*. S.l.: CRC Press, 2022.
14. P.K. Nag. *Basic and Applied Thermodynamics*. S.l.: MC GRAW HILL INDIA, 2009.
15. L. Michalski, K. Eckersdorf, J. Kucharski, J. Mcghee. *Temperature Measurement*. S.l.: John Wiley & Sons, Ltd, 2001.
16. V. Vavilov. *Infrared Thermography and Thermal Nondestructive Testing*. S.l.: Springer Nature Switzerland AG, 2021.
17. T. Williams. *Thermal Imaging Cameras: Characteristics and Performance*. S.l.: CRC Press, 2009.
18. M. Vollmer, K.P. Möllmann. *Infrared Thermal Imaging: Fundamentals, Research and Applications*. S.l.: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2018.
19. S. Sachiko, Y. Takahiro, H. Tsuyoshi, M. Katsuaki, S. Hirotaka, A. Satoshi, M. Hidetoshi, M.

Tsuyoshi. Temperature compensation of pressure-sensitive luminescent polymer sensors. *Sensors and Actuators, B: Chemical*. 2018, T. 255, s. 1960–1966.

20. Y. Xu, H. Zhu, Z. Ding, X. Zhao, J. Yin, B. Graff, J. Gao, J. Lalevée. Distinctive Colorimetric Response of Benzaldehyde Substituted Polydiacetylene Vesicle to Temperature, pH, and Organic Amines. *Macromol. Chem. Phys.* 2022, T. 22, s. 2200216.
21. R.P. Benedict. *Fundamentals of Temperature, Pressure, and Flow Measurements*. S.l.: John Wiley & Sons, Inc., 1984.
22. G.P. Russo. 1 - Pressure sensors. *Aerodynamic Measurements. From Physical Principles to Turnkey Instrumentation*. 2011, s. 1–24.
23. A. Jawad. Screen Printed Large Area Sensors for Pressure Distribution Monitoring in Wheelchairs. *Sundsvall: Mid Sweden University*. 2019, s. 38.
24. S. Shirogane, S. Toyama, M. Hoshino, A. Takashima, T. Tanaka. Quantitative Measurement of the Pressure and Shear Stress Acting on the Body of a Wheelchair User Using a Wearable Sheet-Type Sensor: A Preliminary Study. *Int. J. Environ. Res. Public Health*. 2022, T. 19(20), s. 13579.
25. Y. Kim, J.H. Oh. Recent Progress in Pressure Sensors for Wearable Electronics: From Design to Applications. *Appl. Sci.* 2020, T. 10(18), s. 6403.
26. J.W. Gregory, H. Sakaue, T. Liu, J.P. Sullivan. Fast Pressure-Sensitive Paint for Flow and Acoustic Diagnostics. *Ann. Rev. Fluid Mech.* 2014, T. 46, s. 303–330.
27. M. Gouterman. Oxygen Quenching of Luminescence of Pressure Sensitive Paint for Wind Tunnel Research. *J. Chem. Edu.* 1997, T. 74, s. 697–702.
28. I. Troyanovsky, N. Sadovskii, M. Kuzmin, V. Mosharov, A. Orlov, V. Radchenko, S. Phonov. Set of luminescence pressure sensors for aerospace research. *Sens. Actuators B: Chemical.* 1993, T. 11, s. 201–206.
29. G.E. Khalil, C. Costin, J. Crafton, G. Jones, S. Grenoble, M. Gouterman, J.B. Callis, L.R. Dalton Dual-luminophor pressure-sensitive paint: I. Ratio of reference to sensor giving a small temperature dependency. *Sensors and Actuators B: Chemical.* 2004, T. 97, s. 13–21.
30. M. Stich, S. Nagl, O. Wolfbeis, U. Henne, M. Schaeferling. A dual luminescent sensor material for simultaneous imaging of pressure and temperature on surfaces. *Advanced Functional Materials*. 2008, T. 18, s. 1399–1406.
31. D.D. Baals, W.R. Corliss. *Wind Tunnels of Nasa*. S.l.: NASA; First Edition, 1981.
32. W. Wiśniowski. *Tunele aerodynamiczne w Polsce na tle tuneli światowych*. S.l.: Wydawnictwa Naukowe Instytutu Lotnictwa, 2016.
33. R. Mikel. *Wind Tunnels: Models, Aerodynamics and Applications*. S.l.: CLANRYE INTERNATIONAL, 2015.
34. C. Britcher, D. Landman. *Wind Tunnel Test Techniques: Design and Use at Low and High Speeds with Statistical Engineering Applications*. S.l.: Academic Press, 2023.

35. G. Catry, A. Thurling, N. Bosson, A. Dzodic, P.L. Porin, N. Wang, S. Amit, F. Noca, M.N. Glauser. Development of a Free-Flight Wind Test Facility Featuring a GNSS Simulator to Achieve Immersive Drone Testing. *AIAA SCITECH 2022 Forum*. 2022,
36. A. Flaga, R. Kłaput, A. Kocoń. Wind tunnel tests of wind pressure distributions for four different tent halls. *Technical Transactions*. 2018, T. 115, s. 91–105.
37. A. Flaga, A. Kocoń, R. Kłaput, G. Bosak. The environmental effects of aerodynamic interference between two closely positioned irregular high buildings. *J. Wind. Eng. Ind. Aerod.* 2018, T. 180, s. 276–287.
38. Podstawowe parametry techniczne tunelu aerodynamicznego LIW PK [online, 11.05.2023]. Pobrano: http://www.windlab.pl.
39. DICCA-UniGe Wind Tunnel [online, 11.05.2023]. Pobrano: https://www.gs-windyn.it/wind-tunnel/.
40. J.B. Barlow, W.H. Rae, A. Pope. *Low-speed wind tunnel testing*. S.l.: John Wiley & Sons, Inc., 1999.
41. W. Brombacher, D. Johnson, J. Cross. *Mercury barometers and manometers*. Gaithersburg: s.n., 1960.
42. H. Matheson, E. Murray. A Highly Sensitive Differential Manometer. *Review of Scientific Instruments*. 1948, T. 19(8), s. 502–506.
43. H. Ueda, K. Hibi, Y. Tamura, K. Fijii. Multi-channel simultaneous fluctuating pressure measurement system and its. *Journal of Wind Engineering and Industrial Aerodynamics*. 1994, T. 51(1), s. 93–104.
44. D.S. Vuković, D.B. Damljanović. Thermal Effects Influencing Measurements In A Supersonic Blowdown Wind Tunnel. *Thermal Science*. 2016, T. 20, s. 175–175.
45. Z. Zhang, W. Xu, W. Ye, Z. Li, Z. Liu. Heated wind-tunnel experiments and numerical investigations onhypersonic blunt cone aerodynamic heating. *Acta Astronautica*. 2022, T. 197, s. 154–168.
46. E.J. Stollenwerk. *Air supply for blow-down wind tunnels*. S.l.: North Atlantic Treaty Organization Palais De Chaillot, 1956.
47. K. Kawski. *Fotoluminescencja roztworów*. Warszawa: Wydaw. Naukowe PWN, 1992.
48. B. Valeur. *Molecular Fluorescence Principles and Applications*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2001.
49. S. Maiti, U. Haupts, W.W. Webb. Fluorescence correlation spectroscopy: Diagnostics for sparse molecules. *PNAS*. 1997, T. 94(22), s. 11753–11757.
50. J.R. Lakowicz. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. Singapore: Springer Science+Business Media, 2006.
51. J. Pączkowski. *Fotochemia Polimerów Teoria i Zastosowanie*. Toruń: Wydawnictwo Uniwersytetu Mikołaja Kopernika, 2003.

52. A. Pudo, I. Kamińska, J. Ortyl. Coumarin derivatives as molecular fluorescence probes applied for monitoring photopolymerization processes. *Technical Issues*. 2015, T. 1, s. 47–53.
53. J. Ortyl, K. Sawicz, R. Popielarz. Mechanism of Coumarin 1 probe response in fluorescence probe technology (FPT). *Przemysl Chemiczny*. 2011, T. 90(7), s. 1370–1374.
54. M.H. Gehlen. The centenary of the Stern-Volmer equation of fluorescence quenching: From the single line plot to the SV quenching map. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. 2020, T. 42, s. 100338.
55. M. Pilch, J. Ortyl, A. Chachaj-Brekiesz, M. Galek, R. Popielarz. Europium-based luminescent sensors for mapping pressure distribution on surfaces. *Sens. Actuators B Chem.* 2020, T. 305, s. 127409.
56. M. Pilch, J. Ortyl, R. Popielarz. Quantitative interpretation of the response of Solvent-Quenched Pressure Sensitive Paints (SQ-PSPs) to pressure. *Measurement*. 2021, T. 177, s. 109233.
57. M. Pilch, *PRACA DYPLOMOWA MAGISTERSKA: Modelowanie odpowiedzi powłok PSP na zmiany ciśnienia*. Kraków: Politechnika Krakowska im. Tadeusza Kościuszki, 2019.
58. W. Nitsche, H.J.A. Heinemann, R. Hilbig. *New Results in Numerical and Experimental Fluid Mechanics*. Berlin: Springer Fachmedien Weisbaden GmbH, 1998.
59. K. Kristi, A. Demas, J.N. Nguyen, B. Lockhart, A.X. Wenying, B.A. Degraff. Method for measuring oxygen diffusion coefficients of polymer films by luminescence quenching. *Analytical Chemistry*. 2002, T. 74, s. 1111–1118.
60. B.Sadowski, M. Kaliszewska, Y. Poronik, M. Czichy, P.Janasik, M. Banasiewicz, D. Mierzwa, W. Gadomski, T.D. Lohrey, J.A. Clark, M. Łapkowski, B. Kozankiewicz, V. I. Vullev, A. L. Sobolewski, P. Piatkowski, D. T. Gryko. Potent strategy towards strongly emissive nitroaromatics through a weakly electron-deficient core. *Chem. Sci.* 2021, T. 12, s. 14039–14049.
61. M. Gierszewski. *Spektroskopia i fotofizyka pochodnych 5-deazaalloksazyny, praca doktorska. Ujęcie eksperymentalne i teoretyczne.* Poznań: Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu Wydział Chemii, 2015.
62. K. Matsui, F. Momose. Luminescence Properties of Tris(2,2‘-bipyridine)ruthenium(II) in Sol−Gel Systems of SiO2. *Chemistry of Materials*. 1997, T. 9, s. 2588–2591.
63. M. Kasai, A. Suzuki, Y. Egami, T. Nonomura, K. Asai. A Platinum-Based Fast-Response pressure-sensitive paint containing hydrophobic titanium dioxide. *Sensors and Actuators A: Physical*. 2023, T. 350(1), s. 114140.
64. M.Kasai, D. Sasaki, T. Nagata, T. Nonomura, K. Asai. Frequency Response of Pressure-Sensitive Paints under Low-Pressure Conditions. *Sensors*. 2021, T. 21(9), s. 3187.
65. S. Mohapatra, T.A. Nguyen, P.N. Tri. *Noble Metal-Metal Oxide Hybrid Nanoparticles*. S.l.: Elsevier Inc., 2019.

66. G. E. Khalil, C. Costin, J. Crafton, G. Jones, S. Grenoble, M. Gouterman, J. B. Callis, L.R. Dalton. Dual-luminophor pressure-sensitive paint I. Ratio of reference to sensor giving a small temperature dependency. *Sens. Actuators B*. 2004, T. 97, s. 13–21.
67. B. Zelelow, G. E. Khalil, G. Phelan, B. Carlson, M. Gouterman, J. B. Callis, L. R. Dalton. Dual luminophor pressure sensitive paint: II. Lifetime based measurement of pressure and temperature. *Sens. Actuat. B*. 2003, T. 96, s. 304–314.
68. R.C. Evans, P. Douglas, J.A.G. Williams, D.L. Rochester. A Novel Luminescence-Based Colorimetric Oxygen Sensor with a "Traffic Light" Response. *Journal of Fluorescence*. 2006, T. 16, s. 201–206.
69. J.W. Ye, H.L. Zhou, S.Y. Liu, X.N. Cheng, R.B. Lin, X.L. Qi, J.P. Zhang, X.M. Chen. Encapsulating Pyrene in a Metal–Organic Zeolite for Optical Sensing of Molecular Oxygen. *Chemistry of Materials*. 2015, T. 27, s. 8255–8260.
70. Y. Tian, B.R. Shumway, D.R. Meldrum A New Cross-Linkable Oxygen Sensor Covalently Bonded into Poly(2-hydroxyethyl methacrylate)-co-Polyacrylamide Thin Film for Dissolved Oxygen Sensing. *Chemistry of Materials*. 2010, T. 22, s. 2069–2078.
71. D. Nowak, J. Ortyl, I. Kamińska-Borek, K. Kukuła, M. Topa, R. Popielarz. Photopolymerization of hybrid monomers, Part II: Determination of relative quantum efficiency of selected photoinitiators in cationic and free-radical polymerization of hybrid monomers. *Polymer Testing*. 2018, T. 67, s. 144–150.
72. J.O. Ona, M.J. Wornat. The influence of solvents on the ultraviolet-visible absorption spectra of polycyclic hydrocarbons: applications in the identification of fuel products by HPLC/UV/MS. *Polycyclic Aromatic Compounds*. 2008, T. 28(1), s. 15–38.
73. E. Mansouri, V. Yousefi, V. Ebrahimi, S. Eyvazi, M.S. Hejazi, M. Mahdavi, A. Mesbahi, V. Tarhriz. Overview of ultraviolet-based methods used in polycyclic aromatic hydrocarbons analysis and measurement. *SEPARATION SCIENCE PLUS*. 2020, T. 3(4), s. 112–120.
74. J.W. Patterson. The Ultraviolet Absorption Spectra of Coronene. *J. Am. Chem. Soc.* 1942, T. 64(6), s. 1485–1486.
75. L. Zhao, W. Yang, Y. Ma, J.Q. Yao, Y. Li, H. Liu. Perylene nanotubes fabricated by the template methodElectronic supplementary information (ESI) available: high resolution TEM image of the wall of the prepared nanotube; FESEM image of the nanotubes after heat treatment at 280 oC in the presence of nitrog. *Chemical Communications*. 2003, T. 19.

Streszczenie

W ramach niniejszej pracy doktorskiej podjęto się opracowania luminescencyjnych systemów sensorycznych do pomiaru termodynamicznych parametrów stanu układu, takich jak ciśnienie lub temperatura. Skupiono się głównie na opracowaniu luminescencyjnych systemów sensorycznych do mapowania rozkładu ciśnienia na powierzchniach modeli konstrukcji budowlanych w tunelach aerodynamicznych, ze względu na duże zapotrzebowanie w tym zakresie, występujące w ramach inżynierii wiatrowej. Do tego celu zaproponowano wykorzystanie farb czułych na ciśnienie typu SQ-PSP (*ang. Solvent Quenched Pressure Sensitive Paints*), w postaci żelowych powłok polimerowych znakowanych sensorami luminescencyjnymi oraz zawierających zaabsorbowany rozpuszczalnik. Badaniom poddano systemy SQ-PSP na bazie 2 rodzajów matryc polimerowych, 8 różnych rozpuszczalników oraz sensorów luminescencyjnych z rodziny kompleksów europu, terbu, platyny, rutenu, a także pierścieniowych węglowodorów poli-aromatycznych i innych prostych związków organicznych. Na podstawie pomiarów widm absorpcyjnych analizowanych sensorów, do badań wybrano diodę UV-LED, emitującą przy długości fali 365 nm, jako optymalne źródło światła wzbudzenia.

Skonstruowano trzy układy pomiarowe oraz opracowano oprogramowanie do ich obsługi. Należały do nich: system do kalibracji systemów PSP w trybie CTM (ang. *Constant Thickness Mode*), luminescencyjny skaner do mapowania rozkładu nacisku na powierzchniach płaskich oraz przystawka UV-PSP do mapowania rozkładu ciśnienia na powierzchniach modeli testowanych w tunelu aerodynamicznym. Przy pomocy skonstruowanego skanera wykazano, iż intensywność luminescencji systemów SQ-PSP rośnie liniowo ze wzrostem grubości próbki aż do osiągnięcia pewnej granicznej wartości grubości, wynoszącej ok. 2,5 mm. Następnie wyznaczono zależności intensywności luminescencji badanych systemów SQ-PSP w trybie CTM od ciśnienia, w zakresie ciśnień od -500 hPa do +500 hPa (względem ciśnienia atmosferycznego). Na podstawie tych zależności wyznaczono czułość badanych systemów SQ-PSP na zmiany ciśnienia, która dla systemów znakowanych kompleksami europu, terbu i węglowodorami pierścieniowymi dochodziła odpowiednio do ok 0.6 %/kPa, 1.3 %/kPa oraz 0.2 %/kPa.

Zbadano wpływ struktury sensorów na ich czułość na zmiany ciśnienia. Dla systemów znakowanych kompleksami terbu stwierdzono, iż czułość rośnie wraz ze spadkiem ilości cząsteczek wody hydratacyjnej w kompleksie. Natomiast dla systemów znakowanych węglowodorami poli-aromatycznymi zaobserwowano, iż czułość rośnie wraz ze wzrostem liczby skondensowanych pierścieni aromatycznych w cząsteczkach tych węglowodorów. Zbadano także wpływ takich parametrów jak: rodzaj i zawartość zastosowanego rozpuszczalnika, stężenie sensora i obecność tlenu w układzie, na czułość systemów SQ-PSP. Wykazano, że w przypadku zastosowania rozpuszczalników z rodziny ftalanów dialkilowych, czułość systemów SQ-PSP rośnie wraz ze wzrostem długości łańcucha alifatycznego w strukturze ftalanu. Systemy PSP znakowane kompleksami terbu wykazują niezwykle dużą czułość w przypadku zastosowania wody jako rozpuszczalnika. Ponadto, czułość systemów SQ-PSP rośnie ze wzrostem zawartości rozpuszczalnika w układzie. Podczas badań systemów SQ-PSP o różnym stężeniu sensora zaobserwowano, iż do momentu osiągnięcia pewnego granicznego stężania sensora czułość systemów SQ-SPP na zmiany ciśnienia pozostaje stała, ale przy dalszym zwiększaniu stężenia, czułość stopniowo spada na skutek procesu stężeniowego wygaszania luminescencji sensora. Zauważono również, iż czułość niektórych systemów PSP wyznaczona w obecności powietrza jest większa od tej wyznaczonej w warunkach beztlenowych na skutek nakładania się zjawiska tlenowego wygaszania luminescencji.

Osobno wykonano kalibracje odpowiedzi systemów SQ-PSP na zmiany ciśnienia w trybie VTM (ang. *Variable Thickness Mode*). Odkryto, iż w trybie VTM czułość tych samych systemów SQ-PSP może być wielokrotnie wyższa (nawet do 100-razy) niż w trybie CTM, na skutek nakładania się efektu

zmiany grubości próbki pod wpływem ciśnienia na odpowiedź samych sensorów, co jest bardzo korzystne do zastosowań systemów PSP w zakresie niskich ciśnień różnicowych. Ponadto, zbadano fotostabilność wybranych sensorów, a uzyskane wyniki potwierdziły, iż sensory te są wystarczająco fotostabilne do testów aerodynamicznych.

Spośród badanych systemów SQ-PSP wybrano 3 systemy o najlepszych parametrach użytkowych, do których należały: system PSP-Eu2 (BMA, DEGDMA, DOF, $Eu(NTTA)_3(TOPO)_2$), system PSP-Tb2 (HEA, H_2O, $Tb(4\text{-}FM\text{-}2\text{-}HMBA)_3(Phen)$) oraz system PSP-EE2 (HEA, H_2O, etylowana eozyna). Przetestowano aplikacyjność tych systemów do mapowania rozkładu ciśnienia wywołanego działaniem wiatru na powierzchnię ściany bocznej modelowego budynku wysokościowego w tunelu aerodynamicznym. Najpierw wykonano referencyjne pomiary, stosując klasyczną technikę czujników punktowych w tunelach aerodynamicznych Laboratorium Inżynierii Wiatrowej Politechniki Krakowskiej (LIW PK) oraz Katedry Inżynierii Lądowej, Chemicznej i Środowiska Uniwersytetu Genueńskiego (wł. *Dipartimento di Ingegneria Civile, Chimica e Ambientale Università Degli Studi Di Genova* - DICCA UniGe). Wykazano, iż niemal dla wszystkich analizowanych kątów natarcia wiatru, mapy rozkładu ciśnienia na badanej powierzchni, wyznaczone w LIW PK oraz DICCA-UniGe są zgodne ze sobą, co potwierdziło wiarygodność i powtarzalność uzyskiwanych map rozkładu ciśnień. Następnie przeprowadzono analogiczne testy aerodynamiczne, ale przy użyciu wybranych systemów SQ-PSP oraz dokonano kalibracji odpowiedzi tych systemów względem ciśnień wyznaczonych przy użyciu punktowych czujników ciśnienia. Porównując mapy rozkładu ciśnień uzyskane przy pomocy systemu czujników punktowych oraz SQ-PSP wykazano, iż niektóre spośród analizowanych systemów SQ-PSP mogą zostać zastosowane do mapowania rozkładu ciśnienia wywołanego działaniem wiatru na powierzchniach modelowych budynków wysokościowych w tunelach aerodynamicznych dla całego obszaru nadciśnienia (systemy PSP-Tb2 oraz PSP-EE2) oraz w pewnych warunkach także dla obszaru podciśnienia (PSP-EE2).

Dodatkowo zweryfikowano możliwość wykorzystania systemów SQ-PSP do mapowania rozkładu nacisku ciał stałych na powierzchnie płaskie, przy użyciu skonstruowanego skanera luminescencyjnego. W tym celu skalibrowano odpowiedź wybranych systemów SQ-PSP na zmiany siły nacisku oraz wykonano skany nacisku wybranych obiektów geometrycznych na powierzchnie płaską, co potwierdziło możliwość wykorzystania systemów SQ-PSP w tym zakresie. Na zakończenie, zdefiniowano perspektywy przyszłego wykorzystania opracowanych systemów SQ-PSP.

Summary

Luminescent sensory systems for measuring thermodynamic state parameters, such as pressure or temperature, have been studied. The main goal was to develop the luminescent sensory systems for mapping pressure distribution on the surfaces of building models during tests in wind tunnels, due to high demand for such measurements in the area of wind engineering. For this purpose, the application of Solvent-Quenched Pressure Sensitive Paints (SQ-PSP) was proposed, in the form of polymer gels, containing an absorbed solvent and an appropriate luminescent sensor. The SQ-PSP systems based on 2 types of polymer matrices, 8 different solvents, and europium, terbium, platinum and ruthenium complexes, or cyclic polyaromatic hydrocarbons and other simple organic compounds, were tested. On the basis of UV/Vis absorption spectra of analyzed sensors, 365 nm UV-LED was selected as the excitation light source for the research.

First, three measurement systems were constructed and software for their operation was developed. Those included: a setup for the PSP system calibration in Constant Thickness Mode (CTM), a luminescence scanner for mapping pressure distribution exerted by solids on flat surfaces, and a UV-PSP wind tunnel adapter. Using the luminescence scanner, it was shown that the luminescence intensity of the SQ-PSP systems increased linearly with the increase of sample thickness until a certain limiting thickness value, equal to about 2.5 mm for most of the analyzed PSP systems. Next, the relationships between luminescence intensity of the SQ-PSP systems in the CTM mode and pressure, within the pressure range from -500 hPa to +500 hPa (relative to atmospheric pressure) were determined. On the basis of those relationships, sensitivity of the SQ-PSP systems to pressure was determined, which for the systems labeled with europium complexes, terbium complexes and cyclic hydrocarbons reached the level of 0.6 %/kPa, 1.3 %/kPa and 0.2 %/kPa, respectively.

The influence of structure of the luminescent sensors on their sensitivity to pressure changes was examined. It was found, that for the systems labeled with terbium complexes, the sensitivity increased with decrease of the number of hydration water molecules in the complex structure. In the case of systems labeled with polyaromatic hydrocarbons, the sensitivity increased with increase of the number of condensed aromatic rings in the molecules of these hydrocarbons. The influence of other parameters, such as type and content of the solvent, the concentration of the sensor and the presence of oxygen in the system, on the sensitivity of the SQ-PSP systems, was also tested. It was found that when using dialkyl phthalates as the solvent, the sensitivity of the SQ-PSP systems increased with increase of the length of the alkyl groups in the phthalate structure. It was also observed that systems labeled with terbium complexes showed extremely high sensitivity, when water was applied as the solvent. Moreover, it was demonstrated that the sensitivity of the SQ-PSP systems increased with increase of the solvent content in the system. On the other hand, the studies of the effect of sensor concentration in PSP systems on the system response to pressure changes indicated, that until a certain concentration threshold, sensitivity of the SQ-SPP systems to pressure remained constant, but further increase of the sensor concentration caused drop of the sensitivity, probably due to the process called concentration quenching of the sensor luminescence. It was also noticed, that the sensitivity of some PSP systems, determined in aerobic conditions, was higher than that determined in anaerobic conditions, due to overlap of the phenomenon of oxygen quenching of luminescence on the sensor response to pressure by other mechanisms.

Separately, the response of the SQ-PSP systems to pressure changes in Variable Thickness Mode (VTM) was studied. It was discovered, that in the VTM mode, sensitivity of the same SQ-PSP systems was many times (up to 100 times) higher than that in the CTM mode, due to overlap of the effect of change of the PSP coating thickness on the system response to pressure, which is very beneficial for application of the PSP systems within the range of low differential pressures. Moreover, photostability

of selected sensors was tested. The photostability results confirmed that the sensors studied were stable enough for aerodynamic tests.

Three SQ-PSP systems with the best operational parameters were selected, which included: the PSP-Eu2 system (BMA, DEGDMA, DOF, $Eu(NTTA)_3(TOPO)_2$), the PSP-Tb2 system (HEA, H_2O, $Tb(4\text{-}FM\text{-}2\text{-}HMBA)_3(Phen)$) and the PSP-EE2 system (HEA, H_2O, ethyl eosin). Applicability of those systems for mapping pressure distribution, caused by wind, on the surface of side wall of a high-rise building model was tested. First, reference measurements were performed, using the classic point sensors technique, in wind tunnels located in the Wind Engineering Laboratory of Cracow University of Technology (LIW PK) and Department of Civil, Chemical and Environmental Engineering University of Genoa (it. *Dipartimento di Ingegneria Civile, Chimica e Ambientale Università Degli Studi Di Genova* - DICCA UniGe). It was shown that for almost all analyzed wind attack angles, the maps of pressure distribution on the tested surface, determined in LIW PK and DICCA-UniGe, were consistent with each other, that confirmed reliability and reproducibility of the pressure distribution maps. Next, analogous aerodynamic tests were carried out using selected SQ-PSP systems, and the calibration of the PSP systems response against point pressure sensors was performed. By comparison of the pressure distribution maps, obtained with the point sensor system and SQ-PSP systems, it was shown that some of the analyzed SQ-PSP systems can be applied for mapping the pressure distribution, caused by wind, on the surfaces of high-rise building models, in wind tunnels, within the entire overpressure range (PSP-Tb2 and PSP-EE2), and under certain conditions, also for the underpressure range (PSP-EE2).

Additionally, the possibility of application of the SQ-PSP systems for mapping the pressure distribution exerted by solids on flat surfaces, using the developed luminescence scanner, was tested. For that purpose, the response of selected SQ-PSP systems to pressure was calibrated and scans of pressure distributions exerted on a flat surface by selected geometric objects were performed, which confirmed applicability of the SQ-PSP systems in this area. Finally, the prospects for future applications of the developed SQ-PSP systems were defined.

Wykaz rysunków

Rys. 1. Struktury przykładowych sensorów czułych na zjawisko tlenowego wygaszania luminescencji w systemach PSP. 13
Rys. 2. Sensory czułe na zjawisko temperaturowego wygaszania luminescencji, stosowane w systemach DL-PSP. 14
Rys. 3. Rzuty struktury tunelu LIW PK z góry i z boku [38]. 24
Rys. 4. Rzuty przestrzeni pomiarowej tunelu LIW PK z góry i z boku [38] 24
Rys. 5. Wizualizacja 3D tunelu aerodynamicznego DICCA UniGe [39]. 26
Rys. 6. Fotografia segmentu TS1 (A) oraz TS2 (B) przestrzeni pomiarowej tunelu aerodynamicznego DICCA UniGe [39]. 26
Rys. 7. Fotografia historyczna manometru cieczowego wielorurowego [40]. 27
Rys. 8. Fotografia współczesnego miniaturowego wielokanałowego skanera ciśnień (64-kanałowy skaner 16TC/DTC firmy Pressure Systems) dedykowanego do testów w tunelach aerodynamicznych w zakresie inżynierii wiatrowej. 29
Rys. 9. Wzór strukturalny lucyferyny robaczków świętojańskich ($C_{11}H_8N_2O_3S_2$) (A) oraz panalu odpowiedzialnego za bioluminescencję łycznika ochrowego (B). 32
Rys. 10. Wzór strukturalny pirenu (A), kumaryny 1 (B) oraz 7-hydroksy-4-metylokumaryny (C). 34
Rys. 11. Schemat transportu tlenu w głąb powłoki PSP w tunelu aerodynamicznym, gdzie: 37
Rys. 12. Struktura sensora PtTFPL, czułego na zjawisko tlenowego wygaszania luminescencji, stosowanego w systemach OQ-PSP. 46
Rys. 13. Struktury sensorów czułych na temperaturę stosowanych w systemach DL-PSP. 47
Rys. 14. Struktura sensorów PdTPP. 48
Rys. 15. Struktura 5,10,15,20-tetrakis(2,3,4,5,6-pentafluorofenylo)porfiryny magnezu (MgTFPP).... 49
Rys. 16. Struktura chlorku 1,3,5-tri(2-pirydylo)fenyloplatyny(II) (PtLCl). 49
Rys. 17. Schemat procesów molekularnych zachodzących w powłokach SQ-PSP, gdzie: S_o, S* - odpowiednio stan podstawowy i wzbudzony czujnika luminescencyjnego; Q - cząsteczka wygaszacza (tj. w tym przypadku cząsteczka rozpuszczalnika); I_{abs} – ilość światła pochłonięta przez powłokę PSP w jednostce objętości i jednostce czasu, w [$mol_{fotonów} \cdot dm^{-3} \cdot s^{-1}$]; k_L, k_Q, k_d – odpowiednio stałe szybkości luminescencji, wygaszania i bezpromienistego zaniku stanów wzbudzonych innymi sposobami; C_Q – stężenie wygaszacza [56]. 51
Rys. 18. Struktury stosowanych monomerów. 58
Rys. 19. Struktury stosowanych rozpuszczalników. 59
Rys. 20. Struktury stosowanych inicjatorów. 60
Rys. 21. Struktury analizowanych sensorów luminescencyjnych. 64
Rys. 22. Struktury związków zastosowanych jako luminescencyjne znaczniki grubości oraz sensory w powłokach SQ-PSP w skonstruowanym luminescencyjnym skanerze 64
Rys. 23. Wizualizacja płytki pomiarowej pokrytej systemem punktowych czujników ciśnienia. 67

Rys. 24. Wizualizacja płytki pomiarowej pokrytej powłoką SQ-PSP. 67
Rys. 25. Fotografia układu pomiarowego do kalibracji ciśnieniowej powłok SQ-PSP w trybie VTM (1-przystawka ciśnieniowa VTM, 2-zasilacz diody UV-LED, 3 – spektrometr światłowodowy, 4-światłowód, 5-komputer) [55]. 68
Rys. 26. Rysunek techniczny (A) oraz wizualizacja 3D (B) przystawki ciśnieniowej do pomiarów w trybie VTM (1 – tłok, 2 – odważniki talerzowe, 3 – uchwyt tłoka z ramą, 4 – zegarowe czujniki grubości, 5 – uchwyty stabilizujące, 6 – głowica pomiarowa z diodą UV-LED, 7 – podstawka pod płytki mikroskopowe, 8 – światłowód, 9 – przewód zasilający diodę, 10 – korpus komory pomiarowej, 11 – badana próbka między dwoma szkiełkami mikroskopowymi) [55]. 69
Rys. 27. Wizualizacja 3D układu optycznego w przystawce do kalibracji ciśnieniowej VTM oraz CTM. 69
Rys. 28. Fotografia układu pomiarowego do kalibracji w trybie CTM: 1 – przystawka ciśnieniowa CTM, 2 – spektrometr światłowodowy, 3 – pompa próżniowa, 4 – termostat, 5 – zasilacz diody UV, 6 – zasilacz termostatu (A); pokrywa komory pomiarowej wraz z wężownicą (B); przystawka na filtr barwny (C); przystawka na diodę UV (D). 71
Rys. 29. Wizualizacja 3D przystawki ciśnieniowej do kalibracji w trybie CTM: 1 – płytki z mikrokontrolerami ATmega328, 2 - manometr, 3 - zawór manualny wlotu powietrza, 4 - elektrozawór wlotu powietrza, 5 - płytka czujników ciśnienia i temperatury (BOSCH SENSORTEC BMP280 Pressure-Temperature Sensor; HONEYWELL ABPMANN004BGAA5 Pressure Sensor), 6 - komórka pomiarowa z diodą UV i światłowodem, 7 - elektrozawór wylotu powietrza, 8 - zawór manualny wylotu powietrza, 9 - próbka na szkiełku mikroskopowym, 10 - grzałka powietrzna, 11 - zewnętrzna płytka czujników ciśnienia i temperatury (BOSCH SENSORTEC BMP280 Pressure-Temperature Sensor), 12 – śruba dociskowa. 72
Rys. 30. Rysunek techniczny przystawki ciśnieniowej do kalibracji w trybie CTM: 1 – płytki z mikrokontrolerami ATmega328, 2 - manometr, 3 - zawór manualny wlotu powietrza, 4 - elektrozawór wlotu powietrza, 5 - płytka czujników ciśnienia i temperatury (BOSCH SENSORTEC BMP280 Pressure-Temperature Sensor; HONEYWELL ABPMANN004BGAA5 Pressure Sensor), 6 - światłowód, 7 – dioda UV, 8 - elektrozawór wylotu powietrza, 9 - zawór manualny wylotu powietrza, 10 - grzałka powietrzna, 11 - zewnętrzna płytka czujników ciśnienia i temperatury (BOSCH SENSORTEC BMP280 Pressure-Temperature Sensor), 12 – śruba dociskowa. 73
Rys. 31. Fotografia dedykowanego termostatu do układu CTM. 74
Rys. 32. Fotografia stanowiska do pomiarów spektroskopowych: 1 - termostat (Thorlabs, Inc. U.S.), 2 – moduł Peltiera z radiatorem, 3 – komora pomiarowa, 4 – zasilacz diody UV-LED, 5 – spektrometr światłowodowy (StellarNet, Inc. U.S.), 6 - urządzenie do akwizycji danych, 7 – dioda UV-LED. 75
Rys. 33. Wizualizacja 3D stanowiska pomiarowego złożonego z luminescencyjnego skanera oraz komputera z odpowiednim programem w konfiguracji pozwalającej na mapowanie grubości znakowanych luminescencyjnie obiektów 3D. 77

Rys. 34. Fotografia stanowiska pomiarowego złożonego z luminescencyjnego skanera oraz komputera z odpowiednim programem w konfiguracji pozwalającej na mapowanie grubości znakowanych luminescencyjnie obiektów 3D (5 – pokrywa z warstwą adhezyjną, 11 - kamera z filtrem UV, 10 - plafon, 8 – panel diod UV, 9 - radiator). 77
Rys. 35. Rysunek techniczny przekroju luminescencyjnego skanera w konfiguracji pozwalającej na mapowanie grubości znakowanych luminescencyjnie obiektów 3D (1 – korpus komory pomiarowej, 2-dno komory pomiarowej, 3 – rowki nastawcze, 4 – drzwi boczne z blokadą, 5 – pokrywa, 6-mapowany obiekt, 7-wentylator osiowy, 8-panel diod UV, 9-radiator, 10-plafon, 11-kamera, 12-panel sterowania, 13-włącznik oświetlenia UV, 14-nosnik pamięci flash z oprogramowaniem do obsługi kamery, 15-regulator mocy wentylatora) 78
Rys. 36. Wizualizacja sposobu wzajemnego ułożenia elementów optycznych luminescencyjnego skanera 79
Rys. 37. Zrzut ekranu okna programu do obsługi luminescencyjnego skanera 79
Rys. 38. Fotografia stanowiska pomiarowego złożonego z luminescencyjnego skanera oraz komputera z odpowiednim programem w konfiguracji pozwalającej na mapowanie rozkładu ciśnienia wywieranego przez płyny oraz ciała stałe na powierzchnie płaską pokrytą powłoką SQ-PSP znakowaną kompleksem europu $Eu(NTTA)_3(Phen)$. 80
Rys. 39. Wizualizacja 3D przystawki UV-PSP w przestrzeni pomiarowej tunelu aerodynamicznego. 81
Rys. 40. Fotografia przystawki UV-PSP w przestrzeni pomiarowej tunelu aerodynamicznego w kierunku przeciwnym do kierunku przepływu powietrza w tunelu. 82
Rys. 41. Fotografia przystawki UV-PSP w przestrzeni pomiarowej tunelu aerodynamicznego w kierunku przepływu powietrza w tunelu. 82
Rys. 42. Fotografia położenia kamery względem badanej ściany modelu budynku wysokościowego w tunelu aerodynamicznym. 83
Rys. 43. Fotografia modelu budynku wysokościowego w tunelu aerodynamicznym LIW-PK z zamontowaną płytką pomiarową z systemem SQ-PSP (A) oraz z systemem punktowych czujników ciśnienia (B). 83
Rys. 44. Zrzut ekranu z okna programu do sterowania stanowiskiem pomiarowym CTM. 87
Rys. 45. Profil średniej prędkości wiatru. 90
Rys. 46. Profil intensywności turbulencji..... 90
Rys. 47. Schemat ilustrujący położenie modelu budynku wysokościowego względem kierunku wiatru dla rozważanych kątów nachylenia w zakresie od 0° do 180°. 91
Rys. 48. Fotografia systemów SQ-PSP (A), stosowanej kamery CCD (B) oraz modelu budynku z zamontowana płytką pomiarową SQ-PSP w tunelu aerodynamicznym (C). 91
Rys. 49. Fotografia płytki pomiarowej z rurkami ciśnieniowymi (A) oraz podłączenia rurek ciśnieniowych do wielokanałowego skanera ciśnień (B). 92

Rys. 50. Widma absorpcyjne analizowanych nowych kompleksów europu(III) dedykowanych do systemów SQ-PSP (analiza wykonana w acetonitrylu)..... 95
Rys. 51. Widma absorpcyjne analizowanych nowych kompleksów terbu(III) dedykowanych do systemów SQ-PSP (analiza wykonana w acetonitrylu)..... 95
Rys. 52. Widma absorpcyjne analizowanych kompleksów metali szlachetnych stanowiących referencyjne sensory luminescencyjne stosowane w systemach PSP (analiza wykonana w acetonitrylu)..... 95
Rys. 53. Widma absorpcyjne analizowanych kompleksów europu(III) dedykowanych do zastosowania w skonstruowanym luminescencyjnym skanerze (analiza wykonana w acetonitrylu)..... 95
Rys. 54. Zmiana absorbancji roztworu sensora $Eu(NTTA)_3(TOPO)_2$ w acetonitrylu, w czasie naświetlania diodą UV-LED (365 nm, 70 mW)..... 96
Rys. 55. Zmiana absorbancji roztworu sensora $Tb(4\text{-}FM\text{-}2\text{-}HMBA)_3(Phen)$ w acetonitrylu, w czasie naświetlania diodą UV LED (365 nm, 70 mW). 96
Rys. 56. Zmiana absorbancji roztworu koronenu w acetonitrylu, w czasie naświetlania diodą UV-LED (365 nm, 70 mW). 96
Rys. 57. Zmiana absorbancji roztworu etylowanej eozyny w acetonitrylu, w czasie naświetlania diodą UV-LED (365 nm, 70 mW). 96
Rys. 58. Zależność znormalizowanej absorbancji (A_t/A_0) od czasu dla roztworu sensora $Eu(NTTA)_3(TOPO)_2$ w acetonitrylu, podczas naświetlania diodą UV-LED (365 nm, 70 mW)..... 97
Rys. 59. Zależność znormalizowanej intensywności luminescencji (I/I_0) od czasu, dla sensora $Eu(NTTA)_3(TOPO)_2$, w matrycy poli(HEA), podczas naświetlania diodą UV-LED 365 nm. 98
Rys. 60. Zależność znormalizowanej intensywności luminescencji (I/I_0) od czasu, dla sensora $Tb(4\text{-}FM\text{-}2\text{-}HMBA)_3(Phen)$, w matrycy poli(HEA), podczas naświetlania diodą UV-LED 365 nm..... 98
Rys. 61. Zależność znormalizowanej intensywności luminescencji (I/I_0) od czasu, dla koronenu w matrycy poli(HEA), podczas naświetlania diodą UV-LED 365 nm. 98
Rys. 62. Zależność znormalizowanej intensywności luminescencji (I/I_0) od czasu, dla etylowanej eozyny w matrycy poli(HEA), podczas naświetlania diodą UV-LED 365 nm. 98
Rys. 63. Poglądowa fotografia próbki do kalibracji grubości powłok SQ-PSP dla kompozycji BMA-co-DEGDMA, DOF (25 %mas.), $Eu(NTTA)_3(TOPO)_2$, w świetle UV (A) oraz trójwymiarowy model tej próbki wygenerowany w trakcie procesu kalibracji z zastosowaniem skonstruowanego luminescencyjnego skanera (B)..... 100
Rys. 64. Zależność znormalizowanej intensywności luminescencji ($I_{(g)}/I_{(0.5mm)}$) od grubości próbki dla systemu SQ-PSP na bazie BMA-co-DEGDMA, DOF (25 %mas.), znakowanego sensorem $Eu(NTTA)_3(TOPO)_2$, podczas naświetlania światłem UV o długości fali 365 nm i natężeniu światła 70 mW/cm^2, gdzie:..... 100

Rys. 65. Skan 3D przykładowego wydruku napisu „Lab_232” o grubości 1.5 mm, otrzymany przy zastosowaniu skonstruowanego skanera (a) oraz geometryczny model w formacie STL tego napisu w popularnym slicerze *Ultimaker Cura 4.4* do drukarek 3D typu FDM (b). 105
Rys. 66. Zależność znormalizowanej intensywności luminescencji (I/I_{ref}) od ciśnienia (p) wywieranego na powłokę SQ-PSP o grubości 2.5 mm, na bazie BMA-co-DEGDMA+Toluen (50 %mas.), znakowaną sensorem $Eu(FBTA)_3(Phen)$, wyznaczona podczas kalibracji tej powłoki z zastosowaniem luminescencyjnego skanera , gdzie: I/I_{ref} – znormalizowana intensywność luminescencji określona jako stosunek intensywności luminescencji pod danym ciśnieniem do intensywności luminescencji pod ciśnieniem referencyjnym równym 0.39 kPa. 106
Rys. 67. Zależność znormalizowanej intensywności luminescencji (I/I_{ref}) od ciśnienia wywieranego na powłokę SQ-PSP o grubości 2.5 mm, na bazie AM+ H_2O (m_{H_2O}:m_{AM} = 1:1), znakowaną sensorem $Tb(5\text{-}Br\text{-}2\text{-}HBA)_3(TOPO)_2$, wyznaczona podczas kalibracji luminescencyjnego skanera , gdzie: I/I_{ref} – znormalizowana intensywność luminescencji określona jako stosunek intensywności luminescencji pod danym ciśnieniem do intensywności luminescencji pod ciśnieniem referencyjnym równym 0.39 kPa. 106
Rys. 68. Przykład mapowania nacisku luminescencyjnym skanerem , dla odważnika 100 g, przy użyciu powłoki o grubości 2,5 mm, na bazie EMA-co-DEGDMA+Toluen (50 %mas.), zawierającej sensor $Eu(FBTA)_3(Phen)$ 106
Rys. 69. Zależność znormalizowanej intensywności luminescencji od ciśnienia w trybie CTM, w zakresie od -0,5 bar do +0,5 bar, dla systemów SQ-PSP na bazie BMA-co-DEGDMA, DOF (25 %mas.), znakowanych pochodnymi [tris(4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)-butan-1,3-diono)]europu(III) – seria Eu1. 111
Rys. 70. Zależność znormalizowanej intensywności luminescencji od ciśnienia w trybie CTM, w zakresie od -0,5 bar do +0,5 bar dla systemów SQ-PSP na bazie BMA-co-DEGDMA, DOF (25 %mas.), znakowanych pochodnymi [tris(4,4,4-trifluoro-1-(2-naftylo)-butan-1,3-diono)]europu(III) – seria Eu2. 111
Rys. 71. Zależność znormalizowanej intensywności luminescencji od ciśnienia w trybie CTM, w zakresie od -0,5 bar do +0,5 bar dla systemów SQ-PSP na bazie BMA-co-DEGDMA, DOF (25 %mas.), znakowanych pochodnymi [tris(4,4,4-trifluoro-1-(2-naftylo)-butan-1,3-diono)]europu(III) z tlenkami fosfin – seria Eu3. 111
Rys. 72. Przykładowe zmiany widma luminescencji systemu SQ-PSP na bazie matrycy BMA-co-DEGDMA, DOF (25 %mas.), znakowanego sensorem $Eu(NTTA)_3(TOPO)_2$, podczas zmiany ciśnienia w zakresie od -0,5 bar do +0,5 bar w trybie CTM. 111
Rys. 73. Zależność znormalizowanej intensywności luminescencji od ciśnienia w trybie CTM, w zakresie od -0,5 bar do +0,5 bar dla systemów SQ-PSP na bazie BMA-co-DEGDMA, DOF (25 %mas.), znakowanych sensorami organicznymi o skondensowanych pierścieniach aromatycznych. 113

Rys. 74. Zależność czułości na zmiany ciśnienia, wyznaczonej w trybie CTM, dla zakresu podciśnienia (do -0,5 bar) od liczby zdelokalizowanych wiązań podwójnych w skondensowanych pierścieniach aromatycznych organicznych sensorów luminescencyjnych, w układach SQ-PSP na bazie BMA-co-DEGDMA, DOF (25 %mas.). 113
Rys. 75. Zależność czułości na zmiany ciśnienia, wyznaczonej w trybie CTM, dla zakresu nadciśnienia (do 0,5 bar) od ilości zdelokalizowanych wiązań podwójnych w skondensowanych pierścieniach aromatycznych organicznych sensorów luminescencyjnych, w układach SQ-PSP na bazie BMA-co-DEGDMA, DOF (25 %mas.). 113
Rys. 76. Zależność znormalizowanej intensywności luminescencji od ciśnienia w trybie CTM, w zakresie od -0,5 bar do +0,5 bar dla systemów SQ-PSP na bazie HEA i H_2O (m_{HEA}:m_{H_2O}=1:5), znakowanych kompleksami terbu z kwasami salicylowymi – seria Tb1. 115
Rys. 77. Zależność znormalizowanej intensywności luminescencji od ciśnienia w trybie CTM, w zakresie od -0,5 bar do +0,5 bar dla systemów SQ-PSP na bazie HEA i H_2O (m_{HEA}:m_{H_2O}=1:5), znakowanych kompleksami terbu z kwasami salicylowymi i ligandami fosfinowymi – seria Tb2.... 115
Rys. 78. Zależność znormalizowanej intensywności luminescencji od ciśnienia w trybie CTM, w zakresie od -0,5 bar do +0,5 bar dla systemów SQ-PSP na bazie HEA i H_2O (m_{HEA}:m_{H_2O}=1:5), znakowanych kompleksami terbu z kwasami salicylowymi i fenantroliną – seria Tb3 cz.1. 115
Rys. 79. Zależność znormalizowanej intensywności luminescencji od ciśnienia w trybie CTM, w zakresie od -0,5 bar do +0,5 bar dla systemów SQ-PSP na bazie HEA i H_2O (m_{HEA}:m_{H_2O}=1:5), znakowanych kompleksami terbu z kwasami salicylowymi i fenantroliną – seria Tb3 cz.2. 115
Rys. 80. Zależność znormalizowanej intensywności luminescencji od ciśnienia w trybie CTM, w zakresie od -0,5 bar do +0,5 bar dla systemów SQ-PSP na bazie HEA+H_2O (m_{HEA}:m_{H_2O}=1:5), znakowanych etylowaną eozyną oraz izotiocyjanianem fluoresceiny. 116
Rys. 81. Zmiana widma luminescencji systemu SQ-PSP na bazie matrycy HEA + H_2O (m_{HEA}:m_{H_2O}=1:5), znakowanego sensorem Tb(4-FM-2-HMBA)$_3$(Phen), podczas zmiany ciśnienia w zakresie od -0,5 bar do +0,5 bar w trybie CTM. 116
Rys. 82. Zależność czułości na zmiany ciśnienia w trybie CTM dla zakresu podciśnienia (do -0,5 bar), od ilości cząsteczek wody hydratacyjnej przypadających na jedną cząsteczką sensora luminescencyjnego z rodziny kompleksów terbu z kwasami salicylowymi (seria Tb1), w układach SQ-PSP na bazie HEA+H_2O (m_{HEA}:m_{H_2O} = 1:5). 117
Rys. 83. Zależność czułości na zmiany ciśnienia w trybie CTM dla zakresu nadciśnienia (do 0,5 bar), od ilości cząsteczek wody hydratacyjnej przypadających na jedną cząsteczką sensora luminescencyjnego z rodziny kompleksów terbu z kwasami salicylowymi (seria Tb1) w układach SQ-PSP na bazie HEA+H_2O (m_{HEA}:m_{H_2O} = 1:5). 117
Rys. 84. Zależność czułości na zmiany ciśnienia w trybie CTM dla zakresu podciśnienia (do -0,5 bar) od ilości cząsteczek wody hydratacyjnej przypadających na jedną cząsteczką sensora

luminescencyjnego z rodziny kompleksów terbu z kwasami salicylowymi i ligandami fosfinowymi (seria Tb2) w układach SQ-PSP na bazie HEA+H_2O (m_{HEA}:m_{H_2O}=1:5). 118
Rys. 85. Zależność czułości na zmiany ciśnienia wyznaczonej w trybie CTM dla zakresu nadciśnienia (do 0,5bar) od ilości cząsteczek wody hydratacyjnej przypadających na jedną cząsteczką sensora luminescencyjnego z rodziny kompleksów terbu z kwasami salicylowymi i ligandami fosfinowymi (seria Tb2) w układach SQ-PSP na bazie HEA+H_2O (m_{HEA}:m_{H_2O}=1:5). 118
Rys. 86. Zależność czułości na zmiany ciśnienia w trybie CTM dla zakresu podciśnienia (do -0,5 bar) od ilości cząsteczek wody hydratacyjnej przypadających na jedną cząsteczką sensora luminescencyjnego z rodziny kompleksów terbu z kwasami salicylowymi i fenantroliną (seria Tb3) w układach SQ-PSP na bazie HEA+H_2O (m_{HEA}:m_{H_2O} = 1:5)..... 118
Rys. 87. Zależność czułości na zmiany ciśnienia wyznaczonej w trybie CTM dla zakresu nadciśnienia (do 0,5 bar) od ilości cząsteczek wody hydratacyjnej przypadających na jedną cząsteczką sensora luminescencyjnego z rodziny kompleksów terbu z kwasami salicylowymi i fenantroliną (seria Tb3) w układach SQ-PSP na bazie HEA+H_2O (m_{HEA}:m_{H_2O}=1:5)..... 118
Rys. 88. Widma luminescencji systemów SQ-PSP na bazie HEA i H_2O (m_{HEA}:m_{H_2O}=1:5), znakowanych kompleksami terbu z kwasami salicylowymi i fenantroliną (seria Tb3) pod ciśnieniem atmosferycznym, zarejestrowane w takich samych warunkach otoczenia i przy jednakowej intensywność światła wzbudzenia o długości fali 365nm. 119
Rys. 89. Zależność maksymalnej intensywności luminescencji od ilości cząsteczek wody hydratacyjnej przypadających na jedną cząsteczką sensora luminescencyjnego w systemach SQ-PSP na bazie HEA i H_2O (m_{HEA}:m_{H_2O}=1:5), znakowanych kompleksami terbu z kwasami salicylowymi i fenantroliną (seria Tb3). Pomiary wykonane pod ciśnieniem atmosferycznym, w takich samych warunkach otoczenia i przy jednakowej intensywność światła wzbudzenia o długości fali 365nm... 119
Rys. 90. Zależność czułości na zmiany ciśnienia w trybie CTM dla zakresu nadciśnienia (do 0,5 bar), od maksymalnej intensywności luminescencji systemów SQ-PSP na bazie HEA i H_2O (m_{HEA}:m_{H_2O}=1:5), znakowanych kompleksami terbu z kwasami salicylowymi i fenantroliną (seria Tb3). 120
Rys. 91. Zależność czułości na zmiany ciśnienia w trybie CTM dla zakresu podciśnienia (do -0,5 bar), od maksymalnej intensywności luminescencji systemów SQ-PSP na bazie HEA i H_2O (m_{HEA}:m_{H_2O}=1:5), znakowanych kompleksami terbu z kwasami salicylowymi i fenantroliną (seria Tb3). 120
Rys. 92. Zależność znormalizowanej intensywności luminescencji od ciśnienia w trybie CTM, dla systemów SQ-PSP na bazie BMA-co-DEGDMA, DOF (25 %mas.), znako-wanych kompleksami metali szlachetnych. 121

Rys. 93. Zależność znormalizowanej intensywności luminescencji od ciśnienia w trybie VTM, dla systemów SQ-PSP na bazie BMA-co-DEGDMA, DOF (25 %mas.), znakowanych pochodnymi [tris(4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)butan-1,3-diono)]europu(III) – seria Eu1. 122
Rys. 94. Zależność znormalizowanej intensy-wności luminescencji od ciśnienia w trybie VTM, dla systemów SQ-PSP na bazie BMA-co-DEGDMA, DOF (25 %mas.), znakowanych pochodnymi [tris(4,4,4-trifluoro-1-(2-naftylo)-butan-1,3-diono)]europu(III) – seria Eu2. 122
Rys. 95. Zależność znormalizowanej intensy-wności luminescencji od ciśnienia w trybie VTM, dla systemów SQ-PSP na bazie BMA-co-DEGDMA, DOF (25 %mas.), znakowanych pochodnymi [tris(4,4,4-trifluoro-1-(2-naftylo)butan-1,3-diono)]europu(III) z tlenkami fosfin – seria Eu3..... 122
Rys. 96. Zależność znormalizowanej intensywności luminescencji od ciśnienia w trybie VTM, dla systemów SQ-PSP na bazie BMA-co-DEGDMA, DOF (25 %mas.), znakowanych sensorami organicznymi o skondensowanych pierścieniach aromatycznych. 123
Rys. 97. Zależność znormalizowanej intensywności luminescencji od ciśnienia w trybie VTM, dla systemów SQ-PSP na bazie BMA-co-DEGDMA, DOF (25 %mas.), znakowanych kompleksami metali szlachetnych. 124
Rys. 98. Zależność znormalizowanej intensywności luminescencji od ciśnienia w trybie VTM, dla systemów SQ-PSP na bazie HEA+H_2O (m_{HEA}:m_{H_2O}=1:5), znakowanych kompleksami terbu z kwasami salicylowymi – seria Tb1. 125
Rys. 99. Zależność znormalizowanej intensywności luminescencji od ciśnienia w trybie VTM, dla systemów SQ-PSP na bazie HEA+H_2O (m_{HEA}:m_{H_2O}=1:5), znakowanych kompleksami terbu z kwasami salicylowymi i ligandami fosfinowymi – seria Tb2. 125
Rys. 100. Zależność znormalizowanej intensywności luminescencji od ciśnienia w trybie VTM, dla systemów SQ-PSP na bazie HEA+H_2O (m_{HEA}:m_{H_2O}=1:5), znakowanych kompleksami terbu z kwasami salicylowymi i fenantroliną – seria Tb3. 126
Rys. 101. Zależność znormalizowanej intensywności luminescencji od ciśnienia w trybie VTM, dla systemów SQ-PSP na bazie HEA+H_2O (m_{HEA}:m_{H_2O}=1:5), znakowanych etylowaną eozyną oraz izotiocyjanianem fluoresceiny. 126
Rys. 102. Zależność czułości na zmiany ciśnienia w trybie VTM od ilości cząsteczek wody skompleksowanych z jedną cząsteczką sensora, dla systemów SQ-PSP na bazie HEA+H_2O (m_{HEA}:m_{H_2O}=1:5), znakowanych kompleksami terbu z kwasami salicylowymi i fenantroliną – seria Tb3. 126
Rys. 103. Zależność znormalizowanej intensywności luminescencji od ciśnienia w trybie CTM, dla systemów SQ-PSP na bazie BMA-co-DEGDMA i różnych rozpuszczalników organicznych (25 %mas.), znakowanych sensorem $Eu(NTTA)_3(TOPO)_2$ 129
Rys. 104. Zależność znormalizowanej intensywności luminescencji od ciśnienia w trybie CTM, dla systemów SQ-PSP na bazie BMA-co-DEGDMA i różnych rozpuszczalników organicznych (25 %mas.), znakowanych koronenem. 129

Rys. 105. Zależność znormalizowanej intensywności luminescencji od ciśnienia w trybie CTM, dla systemów SQ-PSP na bazie matrycy HEA i różnych rozpuszczalników organicznych (25 %mas.) oraz H_2O (m_{HEA}:m_{H_2O}=1:5), znakowanych sensorem $Tb(4\text{-FM-2-HMBA})_3(Phen)$. 130
Rys. 106. Zależność znormalizowanej intensywności luminescencji od ciśnienia w trybie CTM, dla systemów SQ-PSP, na bazie BMA-co-DEGDMA i różnej zawartości ftalanu di-oktylu (system PSP-Eu1), znakowanych sensorem $Eu(NTTA)_3(TOPO)_2$. 131
Rys. 107. Zależność czułości na zmiany ciśnienia w trybie CTM od zawartości rozpuszczalnika, dla systemów SQ-PSP na bazie BMA-co-DEGDMA, DOF, znakowanych sensorem $Eu(NTTA)_3(TOPO)_2$, w zakresie podciśnienia od -0,5 bar do 0 bar (względem ciśnienia atmosferycznego). 131
Rys. 108. Zależność czułości na zmiany ciśnienia w trybie CTM od zawartości rozpuszczalnika, dla systemów SQ-PSP na bazie BMA-co-DEGDMA, DOF, znakowanych sensorem $Eu(NTTA)_3(TOPO)_2$, w zakresie nadciśnień od 0 bar do +0,5 bar (względem ciśnienia atmosferycznego). 131
Rys. 109. Zależność znormalizowanej intensywności luminescencji od ciśnienia w trybie CTM, dla systemów SQ-PSP na bazie matrycy BMA-co-DEGDMA i różnej zawartości ftalanu di-oktylu, znakowanych koronenem, (system PSP-PIER1). 132
Rys. 110. Zależność czułości na zmiany ciśnienia w trybie CTM od zawartości rozpuszczalnika dla systemów SQ-PSP na bazie BMA-co-DEGDMA, DOF, znakowanych koronenem,, w zakresie podciśnień od -0,5 bar do 0 bar (względem ciśnienia atmosferycznego). 132
Rys. 111. Zależność czułości na zmiany ciśnienia w trybie CTM od zawartości rozpuszczalnika dla systemów SQ-PSP na bazie BMA-co-DEGDMA, DOF, znakowanych koronenem,, w zakresie nadciśnień od 0 bar do +0,5 bar (względem ciśnienia atmosferycznego). 132
Rys. 112. Zależność znormalizowanej intensywności luminescencji od ciśnienia w trybie CTM, dla systemów SQ-PSP na bazie matrycy HEA i różnej zawartości wody, znakowanych sensorem $Tb(4\text{-FM-2-HMBA})_3(Phen)$, (system PSP-Tb1). 133
Rys. 113. Zależność czułości na zmiany ciśnienia w trybie CTM od zawartości rozpuszczalnika, dla systemów SQ-PSP na bazie matrycy HEA+H_2O, znakowanych sensorem $Tb(4\text{-FM-2-HMBA})_3(Phen)$ w zakresie podciśnień od -0,5 bar do 0 bar (względem ciśnienia atmosferycznego). 133
Rys. 114. Zależność czułości na zmiany ciśnienia w trybie CTM od zawartości rozpuszczalnika, dla systemów SQ-PSP na bazie matrycy HEA+H_2O, znakowanych sensorem $Tb(4\text{-FM-2-HMBA})_3(Phen)$, w zakresie nadciśnień od 0 bar do +0,5 bar (względem ciśnienia atmosferycznego). 133
Rys. 115. Zależność znormalizowanej intensywności luminescencji od ciśnienia w trybie CTM, dla systemów SQ-PSP na bazie BMA-co-DEGDMA, DOF (25%mas.) o różnym stężeniu sensora, znakowanych sensorem $Eu(NTTA)_3(TOPO)_2$,. 135
Rys. 116. Zależność maksymalnej intensywności luminescencji systemu SQ-PSP od stężenia sensora w trybie CTM, przy ciśnieniu atmosferycznym, dla systemów SQ-PSP na bazie BMA-co-DEGDMA, DOF (25%mas.), znakowanych sensorem $Eu(NTTA)_3(TOPO)_2$. 135

Rys. 117. Zależność czułości na zmiany ciśnienia od stężenia sensora w trybie CTM, w zakresie podciśnienia od 0 bar do -0,5 bar, dla systemów SQ-PSP, na bazie BMA-co-DEGDMA, DOF (25%mas.), znakowanych sensorem $Eu(NTTA)_3(TOPO)_2$. 135
Rys. 118. Zależność czułości na zmiany ciśnienia od stężenia sensora w trybie CTM, w zakresie nadciśnień od 0 bar do +0,5 bar, dla systemów SQ-PSP na bazie BMA-co-DEGDMA, DOF (25%mas.), znakowanych sensorem $Eu(NTTA)_3(TOPO)_2$. 135
Rys. 119. Zależność znormalizowanej intensywności luminescencji od ciśnienia w trybie CTM, dla systemów SQ-PSP na bazie BMA-co-DEGDMA, DOF (25 %mas.) o różnym stężeniu sensora, znakowanych koronenem. 136
Rys. 120. Zależność maksymalnej intensywności luminescencji systemu SQ-PSP od stężenia sensora w trybie CTM, przy ciśnieniu atmosferycznym dla systemów SQ-PSP na bazie BMA-co-DEGDMA, DOF (25%mas.), znakowanych koronenem. 136
Rys. 121. Zależność czułości na zmiany ciśnienia od stężenia sensora w trybie CTM, w zakresie podciśnień od 0 bar do -0,5 bar dla systemów SQ-PSP na bazie BMA-co-DEGDMA, DOF (25%mas.), znakowanych koronenem. 136
Rys. 122. Zależność czułości na zmiany ciśnienia od stężenia sensora w trybie CTM, w zakresie nadciśnień od 0 bar do +0,5 bar, dla systemów SQ-PSP na bazie BMA-co-DEGDMA, DOF (25%mas.), znakowanych koronenem. 136
Rys. 123. Zależność znormalizowanej intensywności luminescencji od ciśnienia w trybie CTM, dla systemów SQ-PSP na bazie matrycy BMA-co-DEGDMA, DOF (25 %mas.), znakowanych sensorem $Eu(NTTA)_3(TOPO)_2$, wyznaczona w warunkach tlenowych oraz beztlenowych. 137
Rys. 124. Zależność znormalizowanej intensywności luminescencji od ciśnienia w trybie CTM, dla systemów SQ-PSP na bazie matrycy BMA-co-DEGDMA, DOF (25 %mas.), znakowanych koronenem, wyznaczona w warunkach tlenowych oraz beztlenowych. 137
Rys. 125. Zależność znormalizowanej intensywności luminescencji od ciśnienia w trybie CTM, dla systemów SQ-PSP na bazie matrycy $HEA+H_2O$ ($m_{HEA}:m_{H_2O}$=1:5), znakowanych sensorem Tb(4-FM-2-HMBA)$_3$(Phen), wyznaczona w warunkach tlenowych oraz beztlenowych. 138
Rys. 126. Zmiana widma luminescencji sensora $Eu(TTA)_3(DBSO)_2$ w matrycy poli(TMPTMA) podczas zmiany temperatury (λ_{exc} = 365nm). 140
Rys. 127. Zależność znormalizowanej intensywności luminescencji (I_{max}/I_{ref}) sensora $Eu(TTA)_3(DBSO)_2$ w matrycy poli(TMPTMA) od temperatury. 140
Rys. 128. Fotografia otoczenia stołu obrotowego w tunelu aerodynamicznym DICCA-UniGe (A) oraz LIW PK (B). 142
Rys. 129. Zależność bezwymiarowego ciśnienia, zarejestrowanego w tunelu LIW PK ($Cp_{LIW\ PK}$), od bezwymiarowego ciśnienia zarejestrowanego w tunelu DICCA-UniGe ($Cp_{DICCA\text{-}UniGe}$), dla odpowiadających sobie punktów pomiarowych na ścianie bocznej analizowanego modelowego budynku wysokościowego, dla katów natarcia 0° oraz 30°. 145

Rys. 130. Zależność bezwymiarowego ciśnienia, zarejestrowanego w tunelu LIW PK ($Cp_{LIW\ PK}$), od bezwymiarowego ciśnienia zarejestrowanego w tunelu DICCA-UniGe ($Cp_{DICCA\text{-}UniGe}$), dla odpowiadających sobie punktów pomiarowych na ścianie bocznej analizowanego modelowego budynku wysokościowego, dla katów natarcia 90°, 120°,150° oraz 180°. 145
Rys. 131. Wykresy ostatecznej kalibracji ciśnieniowej systemu **PSP-EE2** względem systemu punktowych czujników ciśnienia LIW-PK, dla zakresu nadciśnienia (A) oraz wysokiego podciśnienia (B), gdzie: **Cp*** - współczynnik ciśnienia, wyrażony jako stosunek wartości ciśnienia w danym punkcie pomiarowym do wzorcowego ciśnienia aerodynamicznego 210 Pa, wyznaczony na podstawie wstępnej kalibracji ciśnienia systemu SQ-PSP w trybie VTM oraz wyników pomiarów ciśnienia w tunelu aerodynamicznym **techniką PSP**; **Cp** – analogiczny współczynnik ciśnienia, wyznaczony na podstawie wyników pomiarów ciśnienia w tunelu aerodynamicznym **techniką punktowych czujników ciśnienia**..... 148
Rys. 132. Wykresy ostatecznej kalibracji ciśnieniowej systemu PSP-Tb2 względem systemu punktowych czujników ciśnienia LIW-PK dla zakresu nadciśnienia (A) oraz wysokiego podciśnienia (B), gdzie: Cp* - współczynnik ciśnienia, wyrażony jako stosunek wartości ciśnienia w danym punkcie pomiarowym do wzorcowego ciśnienia aerodynamicznego 210 Pa, wyznaczony na podstawie wstępnej kalibracji ciśnienia systemu SQ-PSP w trybie VTM oraz wyników pomiarów ciśnienia w tunelu aerodynamicznym technologią PSP; Cp – analogiczny współczynnik ciśnienia, wyznaczony na podstawie wyników pomiarów ciśnienia w tunelu aerodynamicznym techniką punktowych czujników ciśnienia..... 148
Rys. 133. Zakres operacyjny systemu PSP-EE2. 167
Rys. 134. Zakres operacyjny systemu PSP-Tb2. 167

Wykaz tabel

Tab. 1. Zestawienie wybranych polimerów stosowanych w systemach OQ-PSP. 45
Tab. 2. Skład jakościowy i parametry polimeryzacji kompozycji SQ-PSP do kalibracji ciśnieniowej. 65
Tab. 3. Zestawienie względnej zmiany absorbancji ($|\Delta A|/A_o \cdot 100\%$) dla roztworów wybranych sensorów luminescencyjnych w acetonitrylu, po naświetleniu diodą UV-LED (365 nm, 70 mW) przez 30min. 97
Tab. 4. Zestawienie względnej zmiany intensywności luminescencji ($\Delta I/I_0 \cdot 100\%$) wybranych sensorów luminescencyjnych w matrycy poli(HEA), po naświetleniu diodą UV-LED 365 nm przez 30 min. 98
Tab. 5. Zestawienie wyników kalibracji systemu SQ-PSP na bazie BMA-co-DEGDMA, DOF (25 %mas.), znakowanego sensorem $Eu(NTTA)_3(TOPO)_2$, gdzie: g – grubość próbki [mm], $I_{(g)}$ – średnia intensywność luminescencji z powierzchni próbki o grubości "g" [j.w.], $I_{(g)}/I_{(0,5mm)}$ – znormalizowana średnia intensywność luminescencji z powierzchni próbki, G_g – graniczna grubość powłoki SQ-PSP, do której intensywność luminescencji jest liniową funkcją grubości powłoki (dla warunków eksperymentu). 100
Tab. 6. Zestawienie wyników kalibracji dopuszczalnej grubości systemów SQ-PSP, gdzie: G_g – graniczna grubość powłoki SQ-PSP, do której intensywność luminescencji jest liniową funkcją grubości powłoki (dla warunków eksperymentu: UV-LED 365nm, 70 W/cm^2), G_{ref} – referencyjna grubość próbki wybrana jako grubość powłok SQ-PSP poddanych dalszym testom (kalibracji ciśnieniowej). 101
Tab. 7. Zestawienie wyników pomiarów dopuszczalnej grubości skanowanych obiektów dla skonstruowanego luminescencyjnego skanera , przy zastosowaniu znaczników grubości na bazie kompleksów europu(III), gdzie: G_g – graniczna grubość skanowanego obiektu, do której intensywność luminescencji jest liniową funkcją grubości (dla warunków eksperymentu: UV-LED 365 nm, 120 W/cm^2), G_{ref} – referencyjna grubość próbki, wybrana jako maksymalna grubość obiektów poddawanych dalszym testom aplikacyjnym z zastosowaniem skonstruowanego skanera (mapowanie grubości próbek). 102
Tab. 8. Wyniki mapowania rozkładu grubości (skanowania) przykładowych wydruków z żywicy fotoutwardzalnej znakowanej kompleksem europu(III) o różnej grubości. 103
Tab. 9. Zestawienie map rozkładu nacisku wybranych ciał stałych na powierzchnie płaskie, uzyskane przy użyciu luminescencyjnego skanera oraz wybranych systemów SQ-PSP. 107
Tab. 10. Zestawienie czułości na zmiany ciśnienia systemów SQ-PSP na bazie BMA-co-DEGDMA, DOF (25 %mas.), znakowanych kompleksami europu(III), w zakresie ciśnień od -0,5 bar do +0,5 bar (względem ciśnienia atmosferycznego), wyznaczona w trybie CTM, gdzie: S_P – czułość dla zakresu podciśnienia [%/kPa], S_N – czułość dla zakresu nadciśnienia [%/kPa]. 112
Tab. 11. Zestawienie czułości na zmiany ciśnienia systemów SQ-PSP na bazie BMA-co-DEGDMA, DOF (25 %mas.), znakowanych sensorami organicznymi o skondensowanych pierścieniach

aromatycznych, w zakresie ciśnień od -0,5 bar do +0,5 bar (względem ciśnienia atmosferycznego), wyznaczona w trybie CTM, gdzie:..... 113
Tab. 12. Zestawienie czułości na zmiany ciśnienia systemów SQ-PSP na bazie HEA+H_2O (m_{HEA}:m_{H_2O}=1:5), znakowanych kompleksami terbu w zakresie ciśnień od -0,5 bar do +0,5 bar (względem ciśnienia atmosferycznego), wyznaczonych w trybie CTM, gdzie: 116
Tab. 13. Zestawienie czułości na zmiany ciśnienia systemów SQ-PSP na bazie BMA-co-DEGDMA, DOF (25 %mas.), znakowanych kompleksami metali szlachetnych, w zakresie ciśnień od -0,5 bar do +0,5 bar (względem ciśnienia atmosferycznego), wyznaczona w trybie CTM, gdzie:..... 121
Tab. 14. Zestawienie czułości (S) na zmiany ciśnienia w trybie VTM systemów SQ-PSP na bazie BMA-co-DEGDMA, DOF (25 %mas.), znakowanych kompleksami europu(III). 122
Tab. 15. Zestawienie czułości (S) na zmiany ciśnienia w trybie VTM systemów SQ-PSP na bazie BMA-co-DEGDMA, DOF (25 %mas.), znakowanych sensorami organicznymi o skondensowanych pierścieniach aromatycznych. 123
Tab. 16. Zestawienie czułości (S) na zmiany ciśnienia w trybie VTM systemów SQ-PSP na bazie BMA-co-DEGDMA, DOF (25 %mas.), znakowanych kompleksami metali szlachetnych..... 124
Tab. 17. Zestawienie czułości na zmiany ciśnienia (S) w trybie VTM, dla systemów SQ-PSP na bazie HEA+H_2O (m_{HEA}:m_{H_2O}=1:5), znakowanych kompleksami terbu..... 126
Tab. 18. Zestawienie wybranych systemów SQ-PSP..... 127
Tab. 19. Zestawienie czułości na zmiany ciśnienia w trybie CTM, dla systemów SQ-PSP na bazie matrycy BMA-co-DEGDMA, zawierającej różne rozpuszczalniki organiczne, znakowanych sensorem $Eu(NTTA)_3(TOPO)_2$, gdzie:..... 129
Tab. 20. Zestawienie czułości na zmiany ciśnienia w trybie CTM, dla systemów SQ-PSP na bazie matrycy BMA-co-DEGDMA, zawierającej różne rozpuszczalniki organiczne, znakowanych koronenem, gdzie: 129
Tab. 21. Zestawienie czułości na zmiany ciśnienia w trybie CTM, dla systemów SQ-PSP na bazie matrycy HEA i różnych rozpuszczalników organicznych (25 %mas.) oraz H_2O (m_{HEA}:m_{H_2O}=1:5), znakowanych sensorem $Tb(4\text{-FM-2-HMBA})_3(Phen)$, gdzie:..... 130
Tab. 22. Zestawienie czułości na zmiany ciśnienia w trybie CTM, dla systemów SQ-PSP, na bazie matrycy BMA-co-DEGDMA i różnej zawartości ftalanu di-oktylu, znakowanych sensorem $Eu(NTTA)_3(TOPO)_2$, gdzie:..... 131
Tab. 23. Zestawienie czułości na zmiany ciśnienia w trybie CTM, dla systemów SQ-PSP na bazie matrycy BMA-co-DEGDMA i różnej zawartości ftalanu di-oktylu, znakowanych koronenem, gdzie: 132
Tab. 24. Zestawienie czułości na zmiany ciśnienia w trybie CTM, dla systemów SQ-PSP na bazie matrycy HEA i różnej zawartości wody, znakowanych sensorem $Tb(4\text{-FM-2-HMBA})_3(Phen)$, gdzie: 133

Tab. 25. Zestawienie czułości na zmiany ciśnienia w trybie CTM, w zakresie od -0,5 bar do +0,5 bar, dla systemów PSP-EU1, PSP-PIER1 oraz PSP-Tb1, w warunkach tlenowych oraz beztlenowych... 138
Tab. 26. Zestawienie składu oraz parametrów spektroskopowych wyselekcjonowanych systemów SQ-PSP. 139
Tab. 27. Zestawienie czułości na zmiany temperatury kompleksów europu(III) dedykowanych do roli luminescencyjnych sensorów ciśnienia w systemach SQ-PSP, wyznaczonych dla sensorów w utwardzonej matrycy poli(TMPTMA), gdzie: S_{15C} – czułość na zmiany temperatury w 15^{o}C [%/K] 140
Tab. 28. Porównanie map rozkładu ciśnienia na powierzchni płytki pomiarowej zamontowanej na ścianie bocznej modelowego budynku wysokościowego podczas testów w tunelu aerodynamicznym LIW PK oraz DICCA-UniGe, dla prędkości wiatru 18 m/s oraz różnych kątów natarcia A (0°, 30°, 60°, 90°), gdzie: Cp – ciśnienie bezwymiarowe, X – numer wiersza macierzy czujników punktowych, Y– numer kolumny macierzy czujników punktowych. 142
Tab. 29. Zestawienie względnych błędów pomiaru dla tunelu aerodynamicznego DICCA-UniGe względem tunelu LIW PK, gdzie: δ_A - średni względny błąd pomiaru ciśnienia dla danego kąta natarcia [%], δ_B – średni względny błąd pomiaru ciśnienia dla tunelu DICCA-UniGe względem LIW PK [%]. 146
Tab. 30. Zestawienie map rozkładu ciśnienia na badanej powierzchni płytki pomiarowej, wyznaczonych w LIW PK przy pomocy referencyjnej techniki punktowych czujników ciśnienia oraz systemu PSP-EE2, dla prędkości wiatru równej 18 m/s oraz różnych kątów natarcia wiatru (A). 149
Tab. 31. Zestawienie średnich błędów pomiarowych dla systemu PSP-EE2. 153
Tab. 32. Zestawienie map rozkładu ciśnienia na badanej powierzchni płytki pomiarowej, wyznaczonych w LIW PK przy pomocy referencyjnej techniki punktowych czujników ciśnienia oraz systemu PSP-Tb2, dla prędkości wiatru równej 18 m/s oraz różnych kątów natarcia wiatru (A). 154
Tab. 33. Zestawienie średnich błędów pomiarowych dla systemu PSP-Tb2. 158
Tab. 34. Zestawienie map rozkładu ciśnienia na badanej powierzchni płytki pomiarowej, wyznaczone w LIW PK przy pomocy referencyjnej techniki punktowych czujników ciśnienia oraz systemu PSP-Eu2, dla prędkości wiatru równej 18 m/s oraz różnych kątów natarcia wiatru (A). 159

Wykaz równań

Równanie 1 33
Równanie_2 35
Równanie_3 36
Równanie_4 36
Równanie_5 36
Równanie_6 36
Równanie_7 38
Równanie_8 38
Równanie_9 39
Równanie_10 39
Równanie_11 39
Równanie_12 40
Równanie_13 40
Równanie_14 43
Równanie_15 51
Równanie_16 51

Dorobek naukowy doktoranta

Mgr inż. Maciej Pilch

Numer ORCID: 0000-0002-7792-6587

H-index(12.06.2023)**:** 11

Ilościowa analiza działalności naukowej

Pozycja	Ilość [szt]	Uwagi
Publikacje z listy MEiN	18	• Chemistry of Materials (**200 pkt**), • Measurement (**200 pkt**), • Sensors and Actuators, B: Chemical (**140 pkt**), • Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy (**140 pkt**), • Sensors (**140 pkt**), • Polymer Chemistry (**140 pkt**), , • RSC Advances (**100 pkt**), • Catalysts (**100 pkt**), • Polymers (**100 pkt**), • Proceedings,
Monografie, rozdziały w książkach oraz publikacje w materiałach pokonferencyjnych	29	-
Uczestnictwo w projektach w roli Kierownika Projektu	4	• LIDER XII – NCBiR, • PRELUDIUM 20 – NCN, • Diamentowy Grant – MNiSW, • TRL4.0 „Inkubator Innowacyjności 4.0” – MNiSW – Kierownik Grupy Badawczej
Uczestnictwo w projektach w roli wykonawcy	5	• POWROTY - FNP, • LIDER - NCBiR, • IMPULS - FNP, • SONATA - NCN, • TEAM TECH - FNP.
Patenty i zgłoszenia patentowe	7	-

Czynny udział w konferencjach naukowych	21	-
Udział w targach, wystawach wynalazków i innych wydarzeniach naukowych promujących uczelnię	40	W tym: • Targi i wystawy wynalazków; • Małopolska Noc Naukowców w latach 2015, 2016, 2018, 2019, 2021, 2022; • Festiwalu Nauki w Krakowie w latach 2015, 2016; • Pogórzańskie Atrakcje Naukowe w Łużnej w latach 2015, 2016 oraz 2018; • Dzień Chemika w latach 2016, 2017, 2018, 2022 • Krakowskie Juwenalia Studenckie 2021; • Coroczne pokazy chemiczne podczas Inauguracji Roku Akademickiego.
Nagrody i wyróżnienia podczas konkursów i wydarzeń krajowych oraz międzynarodowych	18	W tym: • „Złoty Medal Chemii 2018" – III nagroda - Instytut Chemii Fizycznej PAN. • „Młodzi Innowacyjni 2019" – I nagroda – PIAP. • „MŁODY WYNALAZCA 2017" – I nagroda - MNiSW.
Staże krajowe	4	-
Staże zagraniczne	2	-
Opieka nad studenckimi grupami projektowymi/kołami naukowymi	4	• Koło Naukowe Chemii Fizycznej PK • FutureLab PK 2020/2021 • FutureLab PK 2021/2022 • FutureLab PK 2022/2023

Scopus Preview

This author profile is generated by Scopus. Learn more

Pilch, Maclej

Politechnika Krakowska, Krakow, Poland 57222238084 https://orcid.org/0000-0002-7792-6587

277	17	11
Citations by *147 documents*	Documents	*h*-index View *h*-graph

[data dostępu: 12.06.2023]

I. Doświadczenie zawodowe /naukowe

Wykształcenie

09/2011 - 06/2014 Liceum Ogólnokształcące im. Ojca Świętego Jana Pawła II w Niepołomicach
Poziom wykształcenia: średnie

10/2014 - 02/2018 Politechnika Krakowska im. Tadeusza Kościuszki
Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, Inżynieria Chemiczna i Procesowa na specjalności Inżynieria Procesów Technologicznych
Temat pracy dyplomowej inżynierskiej: *Badanie wpływu ciśnienia na charakterystykę emisji molekularnych sensorów luminescencyjnych w polimerowych materiałach powłokowych*
Poziom wykształcenia: wyższe
Uzyskany tytuł zawodowy: inżynier

10/2015 – 01/2019 Politechnika Krakowska im. Tadeusza Kościuszki
Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, Technologia Chemiczna na specjalności Technologia Polimerów
Temat pracy dyplomowej inżynierskiej: *Badania kinetyczne dotyczące wpływu temperatury na szybkość procesów fotopolimeryzacji przy zastosowaniu spektroskopii fluorescencyjnej oraz analizy termicznej*
Poziom wykształcenia: wyższe
Uzyskany tytuł zawodowy: inżynier

02/2018 – 07/2019 Politechnika Krakowska im. Tadeusza Kościuszki
Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, Inżynieria Chemiczna i Procesowa na specjalności Inżynieria Procesów Technologicznych
Temat pracy dyplomowej magisterskiej: *Modelowanie odpowiedzi powłok PSP na zmiany ciśnienia*
Poziom wykształcenia: wyższe
Uzyskany tytuł zawodowy: magister

10/2019 – obecnie Politechnika Krakowska im. Tadeusza Kościuszki, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej
Szkoła Doktorska Politechniki Krakowskiej
Temat pracy doktorskiej: *Innowacyjne luminescencyjne systemy sensoryczne do mapowania rozkładu termodynamicznych parametrów stanu na powierzchniach obiektów rzeczywistych.*
Doktorat realizowany w trybie interdyscyplinarnym w ramach programu interdyscyplinarnego kształcenia POLIDOCTUS jako część projektu

„DROGA do DOSKONAŁOŚCI - kompleksowy program wsparcia uczelni" realizowanego w ramach Programu Operacyjnego Wiedza Edukacja Rozwój 2014-2020 współfinansowanego ze środków Europejskiego Funduszu Społecznego WND-POWR.03.05.00-00-Z214/18
Dyscyplina wiodąca: Inżynieria chemiczna
Promotor: dr hab. inż. Roman Popielarz, prof. PK
Dyscyplina dodatkowa: Inżynieria lądowa i transport

10/2015 – obecnie **Praca w laboratoriach syntezy organicznej oraz analiz spektroskopowych i elektrochemicznych Politechniki Krakowskiej**.
Przeprowadzanie zaawansowanych syntez chemicznych, obsługa sprzętu laborator aparatury wykorzystywanej podczas analiz spektroskopowych i elektrochemiczny spektrofluorymetry, spektrofotometry UV/Vis, Spektroskop FT-IR, elektrochemiczny. Programowanie w języku MatLab narzędzi do analizy wynikó elektrochemicznych oraz spektroskopowych.

II. Publikacje

Publikacje w czasopismach

1. W. Tomal , M.Pilch , A. Chachaj-Brekiesz , J. Ortyl , ***Development of New High-Performance Biphenyl Derivatives as Versatile Photoredox Photoinitiating Systems and their Applications in 3D printing Photopolymerization Processes***
Autorzy: W. Tomal , M.Pilch , A. Chachaj-Brekiesz , J. Ortyl
Czasopismo: Catalysts
Rok publikacji: 2019
Informacje bibliograficzne: Catalysts, 2019, vol. 9(10), p. 827, ISSN: 20734344,

2. P. Fiedor, M. Pilch, P. Szymaszek, A. Chachaj-Brekiesz, M. Galek, J. Ortyl , ***Photochemical study of a new bimolecular photoinitiating system for vat photopolymerization 3D printing techniques under visible light***
Autorzy: P. Fiedor, M. Pilch, P. Szymaszek, A. Chachaj-Brekiesz, M. Galek, J. Ortyl
Czasopismo: Catalysts
Rok publikacji: 2020
Informacje bibliograficzne: Catalysts, 2020, vol.10(3), ISSN: 20734344,

3. E. Hola, M. Pilch, M. Galek, J. Ortyl , ***New versatile bimolecular photoinitiating systems based on aminom-terphenyl derivatives for cationic, free-radical and thiol–ene photopolymerization under low intensity UV-A and visible light sources***
Autorzy: E. Hola, M. Pilch, M. Galek, J. Ortyl
Czasopismo: Polymer Chemistry
Rok publikacji: 2020
Informacje bibliograficzne: Polym.Chem., 2020, vol. 11(2), ISSN: 17599954,

4. E. Hola, J. Ortyl, M. Jankowska, M. Pilch, M. Galek, F. Morlet-Savary, B. Graff, C. Dietlin, J. Lalevée , ***New bimolecular photoinitiating systems based on terphenyl derivatives as highly efficient photosensitizers for 3D printing application***
Autorzy: E. Hola, J. Ortyl, M. Jankowska, M. Pilch, M. Galek, F. Morlet-Savary, B. Graff, C. Dietlin, J. Lalevée

Czasopismo: Polymer Chemistry
Rok publikacji: 2020
Informacje bibliograficzne: Polym. Chem., 2020, vol. 11(4), ISSN 1759-9962,

5. E. Hola, M. Topa, A. Chachaj-Brekiesz, M. Pilch, P. Fiedor, M. Galek, J. Ortyl , ***New, highly versatile bimolecular photoinitiating systems for free-radical, cationic and thiol-ene photopolymerization processes under low light intensity UV and visible LEDs for 3D printing application***
Autorzy: E. Hola, M. Topa, A. Chachaj-Brekiesz, M. Pilch, P. Fiedor, M. Galek, J. Ortyl
Czasopismo: RSC Advances
Rok publikacji: 2020
Informacje bibliograficzne: RSC Advances, 2020, vol. 10(13), ISSN: 20462069,

6. M. Pilch, J. Ortyl, A. Chachaj-Brekiesz, M. Galek, R. Popielarz , **Europium-based luminescent sensors for mapping pressure distribution on surfaces**
Autorzy: M. Pilch, J. Ortyl, A. Chachaj-Brekiesz, M. Galek, R. Popielarz
Czasopismo: Sensors and Actuators, B: Chemical
Rok publikacji: 2020
Informacje bibliograficzne: Sensors and Actuators, B: Chemical, 2020, vol. 305, ISSN: 9254005,

7. Maciej Pilch, Joanna Ortyl, Roman Popielarz, **Quantitative interpretation of the response of Solvent-Quenched Pressure Sensitive Paints (SQ-PSPs) to pressure**
Autorzy: Maciej Pilch, Joanna Ortyl, Roman Popielarz
Czasopismo: Measurement
Rok publikacji: 2021
Informacje bibliograficzne: Measurement, v. 177, 109233

8. M. Topa, J. Ortyl, A. Chachaj-Brekiesz, I. Kamińska-Borek, M. Pilch, R. Popielarz, **Applicability of samarium(III) complexes for the role of luminescent molecular sensors for monitoring progress of photopolymerization processes and control of the thickness of polymer coatings**
Autorzy: M. Topa, J. Ortyl, A. Chachaj-Brekiesz, I. Kamińska-Borek, M. Pilch, R. Popielarz
Czasopismo: Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy
Rok publikacji: 2018
Informacje bibliograficzne: Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 199, 430-440.

9. Joanna Ortyl, Paweł Fiedor, Anna Chachaj-Brekiesz, Maciej Pilch, Emilia Hola, Mariusz Galek, **The applicability of 2-amino-4,6-diphenyl- pyridine-3-carbonitrile sensors for monitoring different types of photopolymerization processes and acceleration of cationic and free-radical photopolymerization under near UV light**
Autorzy: Joanna Ortyl, Paweł Fiedor, Anna Chachaj-Brekiesz, Maciej Pilch, Emilia Hola, Mariusz Galek
Czasopismo: Sensors
Rok publikacji: 2019

Informacje bibliograficzne: Sensors, 19, 1668

10. Maciej Pilch , Karolina Dzięciołowska , Anna Chachaj-Brekiesz, Monika Topa , Iwona Kamińska-Borek, Joanna Ortyl, **Luminescent Molecular Chemosensors for Rapid and Nondestructive Detection of Thickness of Polymer Coatings**
Autorzy: Maciej Pilch , Karolina Dzięciołowska , Anna Chachaj-Brekiesz, Monika Topa , Iwona Kamińska-Borek, Joanna Ortyl
Czasopismo: Proceedings
Rok publikacji: 2017
Informacje bibliograficzne: Proceedings, 1, 850.

11. Monika Topa, Filip Petko, Mariusz Galek, Anna Chachaj-Brekiesz, Maciej Pilch, Iwona Kamińska-Borek, Joanna Ortyl, **New Fluorescent Molecular Probes for Monitoring of Very Fast Photopolymerization Processes of Monomers**
Autorzy: Monika Topa, Filip Petko, Mariusz Galek, Anna Chachaj-Brekiesz, Maciej Pilch
Czasopismo: Proceedings
Rok publikacji: 2017
Informacje bibliograficzne: Proceedings, 1, 851

12. Filip Petko, Mariusz Galek, Emilia Hola, Monika Topa-Skwarczyńska, Wiktoria Tomal, Magdalena Jankowska, Maciej Pilch, Roman Popielarz, Bernadette Graff, Fabrice Morlet-Savary, Jacques Lalevee, Joanna Ortyl, **Symmetric iodonium salts based on benzylidene as one-component photoinitiators for applications in 3D printing**
Autorzy: Filip Petko, Mariusz Galek, Emilia Hola, Monika Topa-Skwarczyńska, Wiktoria Tomal, Magdalena Jankowska, Maciej Pilch, Roman Popielarz, Bernadette Graff, Fabrice Morlet-Savary, Jacques Lalevee, Joanna Ortyl
Czasopismo: Chemistry of Materials : CM
Rok publikacji: 2022
Informacje bibliograficzne: Chem. Mater. 2022, 34, 22, 10077–10092

13. Wiktoria Tomal, Tomasz Świergosz, Maciej Pilch, Wiktor Kasprzyk, Joanna Ortyl, **New horizons for carbon dots : quantum nano-photoinitiating catalysts for cationic photopolymerization and threedimensional (3D) printing under visible light,**
Autorzy: Wiktoria Tomal, Tomasz Świergosz, Maciej Pilch, Wiktor Kasprzyk, Joanna Ortyl
Czasopismo: Polymer Chemistry [online]
Rok publikacji: 2021
Informacje bibliograficzne: Polymer Chemistry [online]. – 2021, Vol. 12, Iss. 25, s. 3661-3676. – doi: 10.1039/d1py00228g. – ISSN 1759-9962

14. Emilia Hola, Maciej Pilch, Joanna Ortyl, **Thioxanthone derivatives as a new class of organic photocatalysts for photopolymerisation processes and the 3D printing of photocurable resins under visible light,**
Autorzy: Emilia Hola, Maciej Pilch, Joanna Ortyl
Czasopismo: Catalysts [online].
Rok publikacji: 2020
Informacje bibliograficzne: Catalysts, Vol. 10, Iss. 8, Spec. Iss., s. [1-27]. – doi: 10.3390/catal10080903. – ISSN 2073-4344

15. Monika Topa, Emilia Hola, Mariusz Galek, Filip Petko, Maciej Pilch, Roman Popielarz, Fabrice Morlet-Savary, Bernadette Graff, Jacques Lalevée, Joanna Ortyl, **One-component cationic photoinitiators based on coumarin scaffold iodonium salts as highly sensitive photoacid generators for 3D printing IPN photopolymers under visible LED sources**
Autorzy: Monika Topa, Emilia Hola, Mariusz Galek, Filip Petko, Maciej Pilch, Roman Popielarz, Fabrice Morlet-Savary, Bernadette Graff, Jacques Lalevée, Joanna Ortyl
Czasopismo: Polymer Chemistry [online]
Rok publikacji: 2020
Informacje bibliograficzne: Polymer Chemistry – 2020, Vol. 11, Iss. 32, s. 5261-5278. – Data publikacji postprintu: 2020-07-20. – doi: 10.1039/D0PY00677G. – ISSN 1759-995

16. Wiktoria Tomal, Maciej Pilch, Anna Chachaj-Brekiesz, Mariusz Galek, Fabrice Morlet-Savary, Bernadette Graff, Céline Dietlin, Jacques Lalevée, Joanna Ortyl, **Photoinitiator-catalyst systems based on meta-terphenyl derivatives as photosensitisers of iodonium and thianthrenium salts for visible photopolymerization in 3D printing processes**
Autorzy: Wiktoria Tomal, Maciej Pilch, Anna Chachaj-Brekiesz, Mariusz Galek, Fabrice Morlet-Savary, Bernadette Graff, Céline Dietlin, Jacques Lalevée, Joanna Ortyl
Czasopismo: Polymer Chemistry [online]
Rok publikacji: 2020
Informacje bibliograficzne: Polymer Chemistry [online]. – 2020, Vol. 11, Iss. 28, s. 4604-4621. – Data publikacji postprintu: 2020-06-18. -doi:10.1039/D0PY00597E. – ISSN 1759-9954

17. Emilia Hola, Maciej Pilch, Mariusz Galek, Joanna Ortyl, **New versatile bimolecular photoinitating systems based on amino-m-terphenyl derivatives for cationic, free-radical and thiol-ene photopolymerization under low intensity UV-A and visible lights sources**
Autorzy: Emilia Hola, Maciej Pilch, Mariusz Galek, Joanna Ortyl
Czasopismo: Polymer Chemistry [online]
Rok publikacji: 2020
Informacje bibliograficzne: Polymer Chemistry [online]. – 2020, Vol. 11, Iss. 2, s. 480-495. – Data publikacji postprintu: 2019-09-19. – doi: 10.1039/C9PY01091B. – ISSN 1759-9962

18. Monika Topa, Filip Petko, Mariusz Galek, Kamil Machowski, Maciej Pilch, Patryk Szymaszek, Joanna Ortyl, **Applicability of 1,6-diphenylquinolin-2-one derivatives as fluorescent sensors for monitoring the progress of photopolymerisation processes and as photosensitisers for bimolecular photoinitiating systems**
Autorzy: Monika Topa, Filip Petko, Mariusz Galek, Kamil Machowski, Maciej Pilch, Patryk Szymaszek, Joanna Ortyl
Czasopismo: Polymers [online].
Rok publikacji: 2019
Informacje bibliograficzne: Polymers [online]. – 2019, Vol. 11, Iss. 11, s. [1-22]. – doi: 10.3390/polym11111756. – ISSN 2073-4360

III. Patenty/zgłoszenia patentowe

Przyznane patenty

1. **Patent przyznany przez Urząd Patentowy Rzeczypospolitej Polskiej nr P.426019 (decyzja z dnia 25.09.2020, data zgłoszenia: 22.06.2018).**
   Dotyczy zgłoszenia nr P.426019
   Data zgłoszenia: 22.06.2018
   Autorzy zgłoszenia: Maciej Pilch, Joanna Ortyl, Mariusz Galek, Roman Popielarz
   Tytuł zgłoszenia**:** ***Sposób mapowania rozkładu ciśnienia na powierzchniach materiałów powłokowych przy użyciu sensorów luminescencyjnych i układ do mapowania rozkładu ciśnienia na powierzchniach materiałów powłokowych przy użyciu sensorów luminescencyjnych.***

Zgłoszenia patentowe

1. **Zgłoszenie patentowe o numerze P.418196 z dnia 03.08.2016.**
   ZGŁOSZENIE PATENTOWE P.418196
   Data zgłoszenia: 03.08.2016
   Autorzy zgłoszenia: Joanna Ortyl, Mariusz Galek, Maciej Pilch, Filip Petko
   Tytuł zgłoszenia**:** ***Nowe systemy fotoinicujące do procesów fotoinicjowanej polimeryzacji kationowej, rodnikowej, tiol-en i hybrydowej, nowe pocho22.06.2018r dne aniliny, nowe fluorescencyjne sondy molekularne do monitorowania procesów fotoinicjowanej polimeryzacji kationowej, rodnikowej, tiol-en i hybrydowej oraz zastosowania pochodnych aniliny.***

2. **Zgłoszenie patentowe o numerze P.422434 z dnia 02.08.2017**
   ZGŁOSZENIE PATENTOWE P.422434
   Data zgłoszenia: 02.08.2017
   Autorzy zgłoszenia: Joanna Ortyl, Anna Chachaj-Brekiesz, Katarzyna Kukuła, Maciej Pilch, Iwona Kamińska-Borek
   Tytuł zgłoszenia**:** ***Nowe pochodne kompleksów terbu(III) skoordynowanych z pochodnymi kwasu 2-hydroksybenzoesowego, nowe systemy fotoinicjujące do procesów fotoinicjowanej polimeryzacji, nowe luminescencyjne sensory molekularne do monitorowania procesów fotopolimeryzacji oraz zastosowania pochodnych kompleksów terbu(III) do roli luminescencyjnych sond molekularnych w badaniach materiałów powłokowych.***

3. **Zgłoszenie patentowe o numerze P.421683 z dnia 23.05.2017**
   ZGŁOSZENIE PATENTOWE P.421683
   Data zgłoszenia: 23.05.2017
   Autorzy zgłoszenia: Joanna Ortyl, Anna Chachaj-Brekiesz, Monika Topa, Maciej Pilch, Iwona Kamińska-Borek
   Tytuł zgłoszenia**:** ***Nowe pochodne kompleksów samaru(III), nowe systemy fotoinicjujące do procesów fotoinicjowanej polimeryzacji, nowe luminescencyjne sensory molekularne do monitorowania procesów fotopolimeryzacji oraz zastosowania pochodnych kompleksów samaru(III) do roli luminescencyjnych sond molekularnych w badaniach materiałów powłokowych.***

4. **Zgłoszenie patentowe o numerze P.421951 z dnia 20.06.2017**
   ZGŁOSZENIE PATENTOWE P.421951
   Data zgłoszenia: 20.06.2017
   Autorzy zgłoszenia: Joanna Ortyl, Anna Chachaj-Brekiesz, Karolina Dzięciołowska, Maciej Pilch, Iwona Kamińska-Borek

Tytuł zgłoszenia**:** ***Nowe pochodne kompleksów europu(III) skoordynowanych z pochodnymi tlenów fosfiny, nowe systemy fotoinicjujące do procesów foto-inicjowanej polimeryzacji, nowe luminescencyjne sensory molekularne do monitorowania procesów fotopolimeryzacji oraz zastosowania pochodnych kompleksów europu(III) do roli luminescencyjnych sond***

5. **Zgłoszenie patentowe o numerze P.426019 z dnia 22.06.2018.**
ZGŁOSZENIE PATENTOWE P.426019
Data zgłoszenia: 22.06.2018
Autorzy zgłoszenia: Maciej Pilch, Joanna Ortyl, Mariusz Galek, Roman Popielarz
Tytuł zgłoszenia**:** ***Sposób mapowania rozkładu ciśnienia na powierzchniach materiałów powłokowych przy użyciu sensorów luminescencyjnych i układ do mapowania rozkładu ciśnienia na powierzchniach materiałów powłokowych przy użyciu sensorów luminescencyjnych.***

6. **Zgłoszenie patentowe o numerze P.426896 z dnia 04.09.2018.**
ZGŁOSZENIE PATENTOWE P.426896
Data zgłoszenia: 04.09.2018
Autorzy zgłoszenia: Maciej Pilch, Joanna Ortyl, Wiktoria Świątek, Anna Chachaj-Brekiesz
Tytuł zgłoszenia**:** ***Nowe pochodne 2-amino-4-fenylo-6-metylobenzeno-1,3-dikarbonitrylu, sposoby ich wytwarzania, nowe systemy fotoinicjujące do procesów fotoinicjowanej polimeryzacji kationowej, rodnikowej, tiol-en i hybrydowej oraz zastosowania nowych pochodnych 2-amino-4-fenylo-6-metylobenzeno-1,3-dikarbonitrylu.***

7. **Zgłoszenie patentowe o numerze P.444702 z dnia 28.04.2023**
ZGŁOSZENIE PATENTOWE P.444702
Data zgłoszenia: 28.04.2023
Autorzy zgłoszenia: Maciej Pilch, Joanna Ortyl
Tytuł zgłoszenia**:** ***Skaner 3D do zwiększenia dokładności mapowania obiektów trójwymiarowych i sposób zwiększenia dokładności mapowania obiektów trójwymiarowych***

IV. Udział w projektach badawczych i wdrożeniowych

Uczestnictwo w projektach w roli kierownika projektu

1. Udział w projekcie ***Diamentowy Grant*** Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego jako **Kierownik Projektu**
Charakter udziału w projekcie: Kierownik Projektu
Temat: ***„Projektowanie, otrzymywanie oraz badanie właściwości aplikacyjnych nowego typu powłok PSP i TSP w ramach konstrukcji innowacyjnych systemów do mapowania rozkładu termodynamicznych parametrów stanu na powierzchniach obiektów rzeczywistych, na potrzeby przemysłu wysokich technologii”.***
Miejsce realizacji: Politechnika Krakowska.
Okres realizacji projektu: 01.10. 2019-
Stan realizacji projektu: w trakcie realizacji

2. Udział w projekcie ***LIDER XII*** Narodowego Centrum Badań i Rozwoju jako **Kierownik Projektu**
Charakter udziału w projekcie: Kierownik Projektu
Temat: ***„Wielomateriałowa drukarka 3D dedykowana do produkcji detali z litego metalu oraz stopów galwanicznych, a także elementów hybrydowych typu metal–tworzywo polimerowe przy wykorzystaniu opracowanej sprzężonej technologii elektroosadzania metali oraz fotopolimeryzacji żywic polimerowych”.***

Miejsce realizacji: Politechnika Krakowska.
Okres realizacji projektu: 01.08.2022 - obecnie
Stan realizacji projektu: w trakcie realizacji

3. Udział w projekcie ***PRELUDIUM 20*** *Narodowego Centrum Nauki (NCN)* jako **Kierownik Projektu**
Charakter udziału w projekcie: Kierownik Projektu
Temat: ***„Badania kinetyczno-kalorymetryczne fotopolimeryzacji w cienkich warstwach porowatych z wykorzystaniem nowych dwuskładnikowych luminescencyjnych systemów sensorycznych”.***
Miejsce realizacji: Politechnika Krakowska.
Okres realizacji projektu: 25.01.2022 - obecnie
Stan realizacji projektu: w trakcie realizacji

4. Udział w projekcie ***TRL 4.0.*** *w ramach programu MNISW „Inkubator Innowacyjności 4.0”.* jako **Kierownik Grupy Badawczej**
Charakter udziału w projekcie: Kierownik Grupy Badawczej
Temat: ***Znakowane luminescencyjnie powłoki typu Solvent Quenching Pressure Sensitive Paints (SQ-PSP) dedykowane do testów w tunelach aerodynamicznych.***
(akronim SQ-PSP)
Miejsce realizacji: Politechnika Krakowska.
Okres realizacji projektu: 01.05.2021 - obecnie
Stan realizacji projektu: w trakcie realizacji

Uczestnictwo w projektach w roli wykonawcy

1. **Udział w projekcie naukowym POWROTY (nr projektu POWROTY/2016-1/4) - Fundacja na rzecz Nauki Polskiej**
Charakter udziału w projekcie: wykonawca i stypendysta FNP
Temat: ***Synthesis and photochemistry/phyotophysics studies of the intelligent luminescent molecular sensors for selective detection in biochemistry and chemistry***
Miejsce realizacji: Politechnika Krakowska
Stan realizacji projektu: realizowany
Okres uczestnictwa w projekcie: 01.12.2016 – 28.02.2018

2. **Udział w projekcie naukowym LIDER (nr projektu LIDER 471/L-4/2012) - Narodowe Centrum Badań i Rozwoju**
Charakter udziału w projekcie: wykonawca
Temat: ***Organiczno-nieorganiczne luminescencyjne chemiczne sensory molekularne jako narzędzie do monitorowania oraz kontroli procesów fotopolimeryzacji on-line oraz off-line w produkcji powłok polimerowych.***
Miejsce realizacji: Politechnika Krakowska.
Okres realizacji projektu: 01.01. 2014- 31.12.2017
Stan realizacji projektu: zakończony
Okres uczestnictwa w projekcie: 1.10.2016 – 1.06.2017

3. **Udział w projekcie naukowym IMPULS (nr projektu IMPULS 138/UD/SKILLS/2015) - Fundacja na rzecz Nauki Polskiej**
Numer projektu IMPULS 138/UD/SKILLS/2015.
Charakter udziału w projekcie: wykonawca
Temat: ***Wysokowydajne BiMolekularne Systemy Fotoinicjujące Oparte o Innowacyjne Molekuły Akcelerujące - Rozwiązanie Dedykowane do Procesów Fotopolimeryzacji- grant typu proof of concept***
Miejsce realizacji: Politechnika Krakowska.
Okres realizacji projektu: 01.08.2015-31.07.2016.

Stan realizacji projektu: zakończony
Okres uczestnictwa w projekcie: 01.10.2015 – 31.06.2016

4. **Udział w projekcie naukowym SONATA (numer projektu UMO-2012/07/D/ST5/02300).**
Charakter udziału w projekcie: wykonawca
Temat: ***„Synteza bimolekularnych fotoinicjatorów kationowych i badania mechanistycznych aspektów fotogenerowania mocnych kwasów protonowych w procesach synergistycznego oddziaływania soli oniowych oraz fotosensybilizatowów lub koinicjatorów”***
Miejsce realizacji: Politechnika Krakowska
Stan realizacji projektu: zakończony
Okres uczestnictwa w projekcie: 01.03.2018 -30.06.2018 roku

5. **Udział w projekcie naukowym TEAM TECH (numer projektu TEAM TECH/2016-2/15) - Fundacja na rzecz Nauki Polskiej**
Charakter udziału w projekcie: wykonawca i stypendysta FNP
Temat: ***„Molecular design, synthesis and application of photoinitiator-catalysts (PICs) for photopolymerization reactions”***
Miejsce realizacji: Politechnika Krakowska.
Stan realizacji projektu: realizowany
Okres uczestnictwa w projekcie: 01.03.2018 – 31.06.2019

V. Inny dorobek naukowy/ nagrody/wyróżnienia/stypendia

Monografie oraz publikacje w materiałach pokonferencyjnych

1. M. Pilch, M. Topa, K. Dzięciołowska, A. Chachaj-Brekiesz, I. Kamińska-Borek, J. Ortyl, 2017, Elektrochemiczne oraz spektroskopowe badania pochodnych [tris(4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)butano-1,3-diono)]europu(III) do roli potencjalnych nowych luminescencyjnych sensorów molekularnych do zastosowań w technologii FPT (Fluorescence Probe Technology) [w:] Nauka i Przemysł - metody spektroskopowe w praktyce, nowe wyzwania i możliwości, monografia, edytorzy: Z. Hubicki, D. Kołodyńska, Uniwersytet Marii Skłodowskiej-Curie (UMCS) Lublin, ISBN: 978-83-945225-3-7, strony 65-69.

2. M. Pilch, K. Dzięciołowska, A. Chachaj-Brekiesz, M. Topa, I. Kamińska-Borek, J. Ortyl, 2017, Badania spektroskopowe kompleksów europu(III) opartych o pochodne tlenku fosfiny do roli luminescencyjnych sensorów molekularnych [w:] Nauka i Przemysł - metody spektroskopowe w praktyce, nowe wyzwania i możliwości, monografia, edytorzy: Z. Hubicki, D. Kołodyńska, Uniwersytet Marii Skłodowskiej-Curie (UMCS) Lublin, ISBN: 978-83-945225-3-7, strony 61-64.

3. M. Pilch, F. Petko, M. Galek, I. Kamińska-Borek, J. Ortyl, 2017, Wykorzystanie spektroskopii fluorescencyjnej do monitorowania on-line kinetyki procesów fotopolimeryzacji [w:] MODYFIKACJA POLIMERÓW STAN I PERSPEKTYWY W ROKU 2017, artykuł, edytorzy: R. Steller, D. Żuchowska, Politechnika Wrocławska Wydział Chemiczny Wrocław, ISBN: 978-83-86520-23-7, strony 131-134.

4. M. Pilch, M. Galek, F. Petko, I. Kamińska-Borek, J. Ortyl, 2017, Badania przydatności organicznych luminescencyjnych sensorów molekularnych do monitorowania on-line procesów polimeryzacji [w:] NA POGRANICZU CHEMII I BIOLOGII - TOM XXXVII, monografia, edytorzy: H. Koroniak, J. Barciszewski, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu (UAM) Poznań, ISBN: 978-83-232-3287-2, strony 145-154.

5. M. Pilch, M. Galek, J. Ortyl, 2018, Monitorowanie kinetyki szybkich procesów fotopolimeryzacji rodnikowej dla materiałów powłokowych przy zastosowaniu spektroskopii fluorescencyjnej [w:] DOKONANIA NAUKOWE DOKTORANTÓW VI, streszczenie wystąpienia, edytorzy: K. Walkowiak, M. Kuczera, CREATIVETIME Kraków, ISBN: 978-83-63058-80-7, strony 134-134.

6. M. Pilch, M. Topa, M. Galek, F. Petko, K. Machowski, J. Ortyl, 2018, Monitorowanie procesów fotopolimeryzacji przy wykorzystaniu techniki real-time FT-IR [w:] Nauka i Przemysł - metody spektroskopowe w praktyce, nowe wyzwania i możliwości, monografia, edytorzy: Z. Hubicki, D. Kołodyńska, Uniwersytet Marii Skłodowskiej-Curie (UMCS) Lublin, ISBN: 978-83-945225-4-4, strony 47-50.

7. M. Pilch, J. Ortyl, M. Galek, A. Chachaj-Brekiesz, R. Popielarz, 2018, Zastosowanie sensorów luminescencyjnych do mapowania rozkładu ciśnienia na powierzchniach [w:] Nauka i Przemysł - metody spektroskopowe w praktyce, nowe wyzwania i możliwości, monografia, edytorzy: Z. Hubicki, D. Kołodyńska, Uniwersytet Marii Skłodowskiej-Curie (UMCS) Lublin, ISBN: 978-83-945225-4-4, strony 51-54.

8. Maciej Pilch, Joanna Ortyl , Anna Chachaj-Brekiesz, Roman Popielarz, 2019, Stability study of new europium(III) complexes for the role of highly selective luminescent sensors for monitoring the temperature of the system, Modern Polymeric Materials for Environmental Applications, v.7, editor: Krzysztof Pielichowski, ISBN: 978-83-937270-6-3.

9. Patryk Szymaszek, Joanna Ortyl, Paweł Fiedor, Anna Chachaj-Brekiesz, Maciej Pilch, "Applicability of selected 2-amino-4,6-diphenyl-pirydine-3-carbonitrile derivatives for monitoring of free-radical and thiol-en photopolymerization by Fluorescence Probe Technology", Modern Polymeric Materials for Environmental Applications, Vol. 7, Editor: Krzysztof Pielichowski, ISBN 978-83-937270-6-3, pages 445-456.

10. Maciej Pilch, Alicja Gruchała, Patryk Szymaszek, Karolina Dzięciołowska, Magdalena Jankowska, Wiktoria Świątek, Dominika Krok, "Study of the effect of pressure on the emission characteristics of luminescent sensors in polymeric coating materials", 23rd Polish Conference of Chemical and Process Engineering Book of Abstracts 2019, editors: Jan Krzysztoforski, Maciej Wieczorek, Faculty of Chemical and Process Engineering Warsaw University of Technology, 2019, ISBN 978-83-936575-8-2, 130.

11. Maciej Pilch, Joanna Ortyl, Roman Popielarz, "Kinetic and calorimetric studies of photopolymerization reaction of TMPTA acrylic monomer using new molecular luminescent sensors", 23rd Polish Conference of Chemical and Process Engineering Book of Abstracts 2019, editors: Jan Krzysztoforski, Maciej Wieczorek, Faculty of Chemical and Process Engineering Warsaw University of Technology, 2019, ISBN 978-83-936575-8-2,131.

12. Maciej Pilch, Joanna Ortyl, Roman Popielarz, " Zagadnienia inżynierii chemicznej w projektowaniu systemów typu Pressure Sensitive Paints", Trzecie Seminarium Praktyczne Aspekty Inżynierii Chemicznej PAIC-2022, recenzowana monografia konferencyjna. – Poznań : Wydaw. Politechniki Poznańskiej, 2022. – S.317-322. – ISBN 978-83-7775-659-1, Punktacja MNiSW (rozdział): 20.

13. Paweł Jamróz, Wiktoria Tomal, Maciej Pilch, Joanna Ortyl, " Prototypowanie i optymalizacja obiektów 3D wytwarzanych w technologiach addytywnych z wykorzystaniem fotopolimeryzacji na potrzeby przemysłu 4.0", Trzecie Seminarium Praktyczne Aspekty Inżynierii Chemicznej PAIC-2022, recenzowana monografia konferencyjna. – Poznań : Wydaw. Politechniki Poznańskiej, 2022. – S. 131-136. – ISBN 978-83-7775-659-1, Punktacja MNiSW (rozdział): 20.

14. Tomasz Świergosz, Wiktoria Tomal, Maciej Pilch, Paweł Niezgoda, Katarzyna Starzak, Paweł Stalmach, Wiktor Kasprzyk, Joanna Ortyl, Kropki węglowe do wydajnych procesów fotokatalitycznych w fotopolimeryzacji kationowej, Modyfikacja polimerów : stan i perspektywy w roku 2021 / Politechnika Wrocławska. Wydział Chemiczny. – Wrocław : Wydaw. Tempo, 2021. – S. 338-342. – ISBN 978-83-86520-25-1, Punktacja MNiSW: 5

15. Paweł Stalmach, Patryk Szymaszek, Paweł Fiedor, Maciej Pilch, Joanna Ortyl, Monitorowanie kinetyki otrzymywania hydrożelowych superabsorbentów polimerowych za pomocą molekularnych sond fluorescencyjnych, Modyfikacja polimerów : stan i perspektywy w roku 2021 / Politechnika Wrocławska. Wydział Chemiczny. – Wrocław : Wydaw. Tempo, 2021. – S. 313-316. – ISBN 978-83-86520-25-1, Punktacja MNiSW: 5

16. Joanna Ortyl, Paweł Fiedor, Magdalena Jankowska, Filip Petko, Andrzej Świeży, Mariusz Galek, Wiktoria Tomal, Paweł Stalmach, Dominika Krok, Katarzyna Starzak, Paweł Niezgoda, Patrycja Środa, Emilia Hola, Monika Topa, Maciej Pilch, Fotochemiczne drukowanie przestrzenne obiektów 3D – procesy fotopolimeryzacji i nowe systemy fotoinicjujące, Modyfikacja polimerów : stan i perspektywy w roku 2021 / Politechnika Wrocławska. Wydział Chemiczny. – Wrocław : Wydaw. Tempo, 2021. – S. 222-224. – ISBN 978-83-86520-25-1, Punktacja MNiSW: 5

17. Filip Petko, Monika Topa, Emilia Hola, Mariusz Galek, Maciej Pilch, Joanna Ortyl, One-component cationic photoinitiators based on coumarin scaffold iodonium salts as highly sensitive photoacid generators for 3D-printing, ESPS 2021 : 6th Virtual European Symposium of Photopolymer Science : dedicated to Ewa Andrzejewska, online 15-17.06.2021 [on-line] . – Gumpoldskirchen : ChemIT e.U., 2021. – S. 217. – ISBN 978-3-9504809-3-1.

18. Maciej Pilch, Roman Popielarz, Joanna Ortyl, New solvent quenching pressure sensitive paints (SQ-PSP) for mapping pressure distribution on surfaces, ESPS 2021: 6th Virtual European Symposium of Photopolymer Science : dedicated to Ewa Andrzejewska, online 15-17.06.2021 [on-line]. – Gumpoldskirchen : ChemIT e.U., 2021. – S. 104– ISBN 978-3-9504809-3-1.

19. Patryk Szymaszek, Paweł Fiedor, Maciej Pilch, Anna Chachaj-Brekiesz, Mariusz Galek, Joanna Ortyl, 2-amino-4,6-diphenyl-pyridine-3-carbonitrile derivatives as new photosensitizers of diphenyliodonium salt and their applications in 3D printing photopolymerization processes, ESPS 2021 : 6th Virtual European Symposium of Photopolymer Science : dedicated to Ewa Andrzejewska, online 15-17.06.2021 [online] . – Gumpoldskirchen : ChemIT e.U., 2021.– S. 223. – ISBN 978-3-9504809-3-1.

20. Joanna Ortyl, Filip Petko, Andrzej Swieży, Mariusz Galek, Paweł Fiedor, Magdalena Jankowska, Wiktoria Tomal, Monika Topa, Emilia Hola, Maciej Pilch, Patrycja Środa, Patryk Szymaszek, Cyfrowe przetwarzanie światła – czyli od produkcji addytywnej do druku 3D i rewolucji przemysłowej 4.0, FGF : Fizykochemia Granic Faz – metody instrumentalne, Lublin 22-26 sierpnia 2021 : abstrakty [USB] . – Lublin : toteMEDIA Marcin Kozioł, 2021. – S. 76.

21. Patryk Szymaszek, Joanna Ortyl, Paweł Fiedor, Anna Chachaj-Brekiesz, Maciej Pilch, Applicability of selected 2-amino-4,6-diphenyl-pyridine-3-carbonitrile derivatives for

monitoring of free-radical and thiolene photopolymerization by Fluorescence Probe Technology, Modern polymeric materials for environmental applications. Vol. 7, 7th International Seminar including Special Session 'Recent advances in polymer nanocomposites and hybrid materials', Kraków, 15-17 May 2019 / ed. by Krzysztof Pielichowski ; Department of Chemistry and Technology of Polymers. Faculty of Chemical Engineering and Technology. Cracow University of Technology. – Tarnow : Tomasz Mariusz Majka Publisher, 2019. – S. 445-456. – ISBN 978-83-937270-6-3, Punktacja MNiSW (rozdział): 5

22. Magdalena Jankowska, Joanna Ortyl, Monika Topa, Maciej Pilch, Quinoline derivatives as highly efficient photosensitizers for cationic and thiol-ene photopolymerization, XXII International Symposium "Advances in the Chemistry of Heteroorganic Compounds", Łódź, November 22, 2019 / org. by Centre of Molecular and Macromolecular Studies Polish Academy of Sciences, Section Heteroorganic Chemistry Polish Chemical Society. – [Częstochowa] : [Uniwersytet Humanistyczno-Przyrodniczy im. Jana Długosza. Wydawnictwo im. Stanisława Podobińskiego], 2019, [1] s.. – ISBN 978-83-955354-4-4

23. Magdalena Jankowska, Wiktoria Świątek, Maciej Pilch, Mariusz Galek, Filip Petko, Kamil Machowski, Joanna Ortyl, Badanie przydatności pochodnych stilbenu do roli fluorescencyjnych sond molekularnych do monitorowania kinetyki procesów fotopolimeryzacji rodnikowych, 61. Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego. Materiały zjazdowe, Kraków 2018. Cz. 1: Streszczenia, Cz. 2: Program / red. prowadzący Agnieszka Węgrzyn. – Warszawa : Polskie Towarzystwo Chemiczne, 2018. – S. S04-38. – ISBN 978-83-60988-27-5

24. Magdalena Jankowska, Maciej Pilch, Wiktoria Świątek, Mariusz Galek, Filip Petko, Kamil Machowski, Joanna Ortyl, Akcelerowanie procesów fotopolimeryzacji kationowej pochodnymi pentafluoro stilbene, 61. Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego. Materiały zjazdowe, Kraków 2018. Cz. 1: Streszczenia, Cz. 2: Program / red. prowadzący Agnieszka Węgrzyn. – Warszawa : Polskie Towarzystwo Chemiczne, 2018. – S. S04-37. – ISBN 978-83-60988-27-5

25. Maciej Pilch, Mariusz Galek, Kamil Machowski, Joanna Ortyl, Monitorowanie kinetyki szybkich procesów fotopolimeryzacji rodnikowej dla materiałów powłokowych przy zastosowaniu spektroskopii fluorescencyjnej, Zagadnienia aktualnie poruszane przez Młodych Naukowców 13 [DVD] / red. wyd. Krzysztof Piech. – Kraków : Creativetime, 2018. – S. 26-29. – ISBN 978-83-63058-83-8, Punktacja MNiSW (rozdział): 5.

26. M. Topa, A. Chachaj-Brekiesz, M. Pilch, I. Kamińska-Borek, J. Ortyl, Pochodne kompleksów [tris(4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)butano-1,3-diono)]samaru(III) jako nowe luminescencyjne sensory molekularne do zastosowań w badaniach spektroskopowych kinetyki procesów fotopolimeryzacji, Nauka i przemysł : metody spektroskopowe w praktyce, nowe wyzwania i możliwości : praca zbiorowa / pod red. Zbigniewa Hubickiego ; Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie. Wydział Chemii. – Lublin : Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej. Wydział Chemii, 2017. – S. 79-82. – ISBN 978-83-945225-3-7, Punktacja MNiSW: 20.

27. Joanna Ortyl, Monika Topa, Maciej Pilch, Anna Chachaj-Brekiesz, Mariusz Galek, Filip Petko, Roman
Popielarz, Synthesis and photochemistry studies of the intelligent luminescent molecular sensors for monitoring of polymerization processes, XIVth International Conference on Molecular Spectroscopy : from Molecules to Functional Materials, Białka Tatrzańska, 3-7 September 2017 / eds. A. Koleżyński, M. Król ; org. by Faculty of Materials Science and Ceramics. AGH-University of Science and Technology. – Kraków : Wydaw. Naukowe "Akapit", 2017. – S. 153. – ISBN 978-83-63663-94-0.

28. Joanna Ortyl, Monika Topa, Maciej Pilch, Anna Chachaj-Brekiesz, Mariusz Galek, Filip Petko, Roman
Popielarz, Synthesis and photochemistry studies of new highly fluorescent molecular probes for monitoring the polymerization reaction, XIVth International Conference on Molecular Spectroscopy : from Molecules to Functional Materials, Białka Tatrzańska, 3-7 September 2017 / eds. A. Koleżyński, M. Król ; org. by Faculty of Materials Science and Ceramics. AGH-University of Science and Technology. – Kraków : Wydaw. Naukowe "Akapit", 2017. – S. 278. – ISBN 978-83-63663-94-0

29. Paweł Jamróz, Maciej Pilch, Joanna Ortyl, Wykorzystanie molekularnych sensorów fluorescencyjnychdo monitorowania procesów druku biostruktur w technologii 3D-VAT, Materiały X Kongresu Technologii Chemicznej, Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2022

Udział w konferencjach naukowych

1. **Czynny udział w „5th International Symposium on Sensor Science".**
2017-09-27 – 2017-09-29 Barcelona, Hiszpania
Nazwa konferencji: 5th International Symposium on Sensor Science
Zasięg konferencji: konferencja międzynarodowa
Organizator konferencji: Molecular Diversity Preservation International and Multidisciplinary Digital Publishing Institute (MDPI)
Tytuł posteru: „ Luminescent molecular chemosensors for rapidly and nondestructive detection of thickness of polymer coatings"

2. **Czynny udział w XV Seminarium Doktorantów „Na pograniczu chemii i biologii".**
2017-05-21 – 2017-05-24 Karpacz
Nazwa konferencji: XV Seminarium Doktorantów „Na pograniczu chemii i biologii"
Zasięg konferencji: konferencja ogólnopolska
Organizator konferencji: opiekun naukowy Prof. Henryk Koroniak z Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. Seminarium organizowane było przy udziale Centrum Naukowo Badawczego Chemii, Agrochemii i Ochrony Środowiska „AGROPHOS" Sp. z o.o. we Wrocławiu
Tytuł referatu: „Badania przydatności organicznych luminescencyjnych sensorów molekularnych do monitorowania on-line procesów polimeryzacji."

3. **Czynny udział w X Ogólnopolskim Sympozjum „Nauka i przemysł – metody spektroskopowe w praktyce, nowe wyzwania i możliwości".**
2017-06-21 – 2017-06-23 Lublin
Nazwa konferencji: X Ogólnopolskie Sympozjum „Nauka i przemysł – metody spektroskopowe w praktyce, nowe wyzwania i możliwości"
Zasięg konferencji: konferencja ogólnopolska
Organizator konferencji: Wydział Chemii UMCS, Polskie Towarzystwo Chemiczne oraz Instytut Nowych Syntez Chemicznych w Puławach,
Tytuł posteru: „Elektrochemiczne oraz spektroskopowe badania pochodnych [tris(4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)butano-1,3-diono)]europu(III) do roli potencjalnych nowych luminescencyjnych sensorów molekularnych do zastosowań w technologii FPT (Fluorescence Probe Technology)."
Tytuł posteru 2: „Badania spektroskopowe kompleksów europu(III) opartych o pochodne tlenku fosfiny do roli luminescencyjnych sensorów molekularnych"

4. **Czynny udział w XI Ogólnopolskim Sympozjum „Nauka i przemysł – metody spektroskopowe w praktyce, nowe wyzwania i możliwości”.**
2018-06-26 – 2018-06-28 Lublin
Nazwa konferencji: XI Ogólnopolskie Sympozjum „Nauka i przemysł – metody spektroskopowe w praktyce, nowe wyzwania i możliwości”
Zasięg konferencji: konferencja ogólnopolska
Tytuł referatu: Zastosowania sensorów luminescencyjnych do mapowania rozkładu ciśnienia na powierzchniach
Tytuł posteru: Monitorowanie procesów fotopolimeryzacji przy wykorzystaniu techniki real-time FT-IR

5. **Czynny udział w XXIII Konferencji Naukowej Modyfikacja Polimerów.**
2017-09-10 – 2017-09-13 Świeradów-Zdrój
Nazwa konferencji: XXIII Konferencja Naukowa Modyfikacja Polimerów
Zasięg konferencji: konferencja ogólnopolska
Organizator konferencji: Politechnika Wrocławska, Wydział Chemiczny, Zakład Inżynierii i Technologii Polimerów
Tytuł posteru: „Wykorzystanie spektroskopii fluorescencyjnej do monitorowania on-line kinetyki procesów fotopolimeryzacji” (zajęcie III miejsca w konkursie na najlepszy poster)

6. **Czynny udział w Uczelnianej Sesji Studenckich Kół Naukowych Politechniki Krakowskiej im. Tadeusza Kościuszki w 2016 roku (referat).**
2016-05-24 Kraków
Nazwa konferencji: Uczelniana Sesja Studenckich Kół Naukowych Politechniki Krakowskiej im. Tadeusza Kościuszki
Zasięg konferencji: konferencja lokalna
Organizator konferencji: Politechnika Krakowska im. Tadeusza Kościuszki, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej
Tytuł referatu: Poszukiwanie nowych systemów inicjujących do procesów fotopolimeryzacji przy źródłach światła typu LED.

7. **Czynny udział oraz zajęcie III miejsca w konkursie na najlepszy referat podczas Uczelnianej Sesji Studenckich Kół Naukowych Politechniki Krakowskiej im. Tadeusza Kościuszki w 2017 roku.**
2017-04-25 Kraków
Nazwa konferencji: Uczelniana Sesja Studenckich Kół Naukowych Politechniki Krakowskiej im. Tadeusza Kościuszki
Zasięg konferencji: konferencja lokalna
Organizator konferencji: Politechnika Krakowska im. Tadeusza Kościuszki, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej
Tytuł referatu: Elektrochemiczne oraz spektroskopowe badania pochodnych [tris(4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)butano-1,3-diono)]europu(III) do roli potencjalnych nowych luminescencyjnych sensorów molekularnych do zastosowań w Technologii FPT (Fluorescence Probe Technology).” (zajęcie III miejsca w Sesji Technologii Chemicznej)

8. **Czynny udział oraz zajęcie I miejsca w konkursie na najlepszy referat podczas Uczelnianej Sesji Studenckich Kół Naukowych Politechniki Krakowskiej im. Tadeusza Kościuszki w 2018 roku.**
2018-04-24 Kraków
Nazwa konferencji: Uczelniana Sesja Studenckich Kół Naukowych Politechniki Krakowskiej im. Tadeusza Kościuszki
Zasięg konferencji: konferencja lokalna
Organizator konferencji: Politechnika Krakowska im. Tadeusza Kościuszki, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej

Tytuł referatu: Zastosowania sensorów luminescencyjnych do mapowania rozkładu ciśnienia na powierzchniach

9. **Czynny udział w 59 Zjeździe Naukowego Polskiego Towarzystwa Chemicznego.**
2016-09-19 - 2016-09-23 Poznań
Nazwa konferencji: 59 Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego
Zasięg konferencji: konferencja ogólnopolska
Organizator konferencji: Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii
Tytuł posteru: Badania przydatności pochodnych 2,6-difenyloaniliny do roli sond fluorescencyjnych w technologii FPT oraz ich wpływu na kinetykę procesów fotopolimeryzacji.

10. **Czynny udział w 61 Zjeździe Naukowego Polskiego Towarzystwa Chemicznego.**
2018-09-17 - 2018-09-21 Kraków
Nazwa konferencji: 61 Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego
Zasięg konferencji: konferencja ogólnopolska
Organizator konferencji: Uniwersytet Jagielloński, Wydział Chemii
Tytuł referatu: Zastosowanie sensorów luminescencyjnych do mapowania rozkładu intensywnych parametrów stanu na powierzchniach obiektów rzeczywistych
Tytuł posteru: Monitorowanie kinetyki szybkich procesów fotopolimeryzacji w materiałach powłokowych przy zastosowaniu spektroskopii fluorescencyjnej

11. **Czynny udział w 5th European Symposium of Photopolymer Science 2018.**
2018-09-03 - 2018-09-6 Mulhouse, France
Nazwa konferencji: European Symposium of Photopolymer Science
Zasięg konferencji: konferencja międzynarodowa
Organizator konferencji: University of Haute Alsace
Tytuł posteru: Study of new aminonitrile derivatives for the role of luminescent molecular sensors
and co-initiating systems for photopolymerization processes

12. **Czynny udział w International Workshop on Functional Nanostructured Materials 2018.**
2018-10-11 - 2018-10-12 Kraków
Nazwa konferencji: International Workshop on Functional Nanostructured Materials
Zasięg konferencji: konferencja międzynarodowa
Organizator konferencji: Uniwersytet Jagielloński, Wydział Chemii
Tytuł posteru: Organic Light-Emitting Diode (OLED) Materials - electrochemical and spectroscopic tests

13. **Czynny udział w Advanced Techniques in Vibrational Spectroscopy 2018.**
2018-06-21 - 2018-06-22 Kraków
Nazwa konferencji: Advanced Techniques in Vibrational Spectroscopy
Zasięg konferencji: konferencja międzynarodowa
Organizator konferencji: Uniwersytet Jagielloński, Wydział Chemii
Tytuł posteru: Monitorowanie procesów fotopolimeryzacji przy wykorzystaniu techniki Real-Time FT-IR

14. **Czynny udział w 3rd International Symposium on Energy and Environmental Photocatalytic Materials.**
2018-05-15 - 2018-05-19 Kraków
Nazwa konferencji: 3rd International Symposium on Energy and Environmental Photocatalytic Materials
Zasięg konferencji: konferencja międzynarodowa
Organizator konferencji: Uniwersytet Jagielloński, Wydział Chemii
Tytuł posteru: Application of luminescent sensors for mapping state parameters and thermodynamic variables in polymeric coating materials.

15. **Czynny udział w VI edycji konferencji naukowej Dokonania Naukowe Doktorantów.**
2018-04-21 Kraków
Nazwa konferencji: Dokonania Naukowe Doktorantów
Zasięg konferencji: konferencja lokalna
Organizator konferencji: CREATIVE TIME
Tytuł referatu: Monitorowanie kinetyki szybkich procesów fotopolimeryzacji rodnikowej dla materiałów powłokowych przy zastosowaniu spektroskopii fluorescencyjnej

16. **Czynny udział w XXIII Konferencji Naukowo-Techniczna automation 2019 Automatyzacja — Nowości i Perspektywy**
2019-03-27 - 2019-03-29 Warszawa
Nazwa konferencji: XXIII Konferencja Naukowo-Techniczna automation 2019 Automatyzacja — Nowości i Perspektywy
Zasięg konferencji: konferencja ogólnopolska
Organizator konferencji: PIAP
Tytuł referatu: Badanie wpływu ciśnienia na charakterystykę emisji molekularnych sensorów luminescencyjnych w polimerowych materiałach powłokowych

17. **Czynny udział w XXIII Konferencji 7th international seminar on modern polymeric materials for environmental applications**
2019-05-15 - 2019-05-17 Kraków
Nazwa konferencji: 7th international seminar on modern polymeric materials for environmental applications
Zasięg konferencji: konferencja międzynarodowa
Organizator konferencji: PK
Tytuł posteru: Stability study of new europium(III) complexes for the role of highly selective luminescent sensors for monitoring the temperature of the system

18. **Czynny udział w 23rd Polish Conference of Chemical and Process Engineering**
2019-06-02 - 2019-06-05 Jachranka
Nazwa konferencji: 23rd Polish Conference of Chemical and Process Engineering
Zasięg konferencji: konferencja ogólnopolska
Organizator konferencji: PW, PAN, EFCE
Tytuł referatu: Study of the effect of pressure on the emission characteristics of luminescent sensors in polymeric coating materials
Tytuł posteru: Kinetic and calorimetric studies of photopolymerization reaction of TMPTA acrylic monomer using new molecular luminescent sensors

19. **Czynny udział w Seminar Nano and Fast Vibrational Spectroscopy**
2019-06-17 - 2019-06-18 Kraków
Nazwa konferencji: Seminar Nano and Fast Vibrational Spectroscopy
Zasięg konferencji: konferencja międzynarodowa
Organizator konferencji: UJ
Tytuł posteru: Search for new luminescent-labeled PSP coatings with nanometric spatial resolution

20. **Czynny udział w Trzecim Seminarium Praktycznym Aspekty Inżynierii Chemicznej PAIC-2022**
2022-06-07 - 2022-06-08 Zaniemyśl
Nazwa konferencji: Trzecie Seminarium Praktyczne Aspekty Inżynierii Chemicznej PAIC-2022
Organizator konferencji: Zakład Inżynierii i Aparatury Chemicznej Politechniki Poznańskiej

Tytuł wystąpienia ustnego: Zagadnienia inżynierii chemicznej w projektowaniu systemów typu Pressure Sensitive Paints

21. **Czynny udział w VESPS2021 - 6th European Symposium of Photopolymer Science**
2021-06-15 - 2021-06-17 online
Nazwa konferencji: 6th European Symposium of Photopolymer Science
Organizator konferencji: TECHNISCHE UNIVERSITAT WIEN
Tytuł wystąpienia ustnego: NEW SOLVENT QUENCHING PRESSURE SENSITIVE PAINTS (SQ-PSP)
FOR MAPPING PRESSURE DISTRIBUTION ON SURFACES

Udział w targach, wystawach i innych wydarzeniach naukowych

1. **Czynny udział w Międzynarodowych Targach Wynalazków I Innowacji INTARG 2017.**
2017-06-22 - 2017-06-23 Katowice
Nazwa wystawy: Międzynarodowe Targi Wynalazków I Innowacji INTARG
Zasięg wystawy: targi międzynarodowe

2. **Czynny udział w Międzynarodowej Warszawskiej Wystawie Wynalazków IWIS 2017.**
2017-10-09- 2017-10-11 Warszawa
Nazwa wystawy: Międzynarodowa Warszawska Wystawa Wynalazków IWIS 2017
Zasięg wystawy: targi międzynarodowe

3. **Organizacja pokazów chemicznych podczas Małopolskiej Nocy Naukowców w latach 2015, 2016, 2018, 2019, 2021, 2022**
2015-09-25 Kraków (Politechnika Krakowska im. Tadeusza Kościuszki, WIiTCh)
2016-09-30 Kraków (Politechnika Krakowska im. Tadeusza Kościuszki, WIiTCh)
2018-09-28 Kraków (Politechnika Krakowska im. Tadeusza Kościuszki, WIiTCh)

4. **Organizacja pokazów chemicznych podczas Festiwalu Nauki w latach 2015, 2016.**
2015-05-20 - 2015-05-23 Kraków
2016-05-19 - 2016-05-21 Kraków

5. **Organizacja pokazów chemicznych podczas Pogórzańskich Atrakcji Naukowych w Łużnej w latach 2015, 2016 oraz 2018.**
26-27.09.2015 Łużna
10-11.09.2016 Łużna
9.09.2018 Łużna

6. **Organizacja pokazów chemicznych podczas Dnia Chemika na Politechnice Krakowskiej w latach 2016, 2017, 2018, 2022**

7. **Organizacja pokazów chemicznych podczas Krakowskich Juwenaliów Studenckich PK 2021.**

8. **Organizacja pokazów chemicznych podczas okolicznościowych imprez o charakterze popularno-naukowym na terenie Krakowa i małopolski.**

Nagrody i wyróżnienia

1. **Zdobycie brązowego medalu (III nagrody) w ogólnopolskim konkursie na najlepszą pracę licencjacką/inżynierską wykonaną w roku akademickim 2017/18 - „Złoty Medal**

Chemii 2018” za pracę pt. „Badanie wpływu ciśnienia na charakterystykę emisji molekularnych sensorów luminescencyjnych w polimerowych materiałach powłokowych”
Rodzaj nagrody: indywidualna (Maciej Pilch)
Organizatorzy: Instytut Chemii Fizycznej PAN oraz firma DuPont
Data gali finałowej: 06.12.2018
Miejsce: Warszawa (Centrum Konferencyjnym Adgar Plaza)
Patronat honorowy:
Prof. dr hab. Maciej Żylicz Prezes Fundacji na Rzecz Nauki Polskiej
Prof. dr hab. inż. Jerzy Błażejowski Prezes Polskiego Towarzystwa Chemicznego
Prof. dr hab. Bogusław Buszewski ; Komitet Chemii Analitycznej PAN

2. **Zajęcie I miejsca w konkursie na najlepszą pracę inżynierską „Młodzi Innowacyjni 2019” za pracę pt.** „Badanie wpływu ciśnienia na charakterystykę emisji molekularnych sensorów luminescencyjnych w polimerowych materiałach powłokowych”
Rodzaj nagrody: indywidualna (Maciej Pilch)
Organizatorzy: Dyrektor PIAP, dr inż. Piotr Szynkarczyk - Przemysłowy Instytut Automatyki i Pomiarów
Data gali finałowej: 27.03.2019
Miejsce: Warszawa (PIAP)
Patronat honorowy: Komitet Automatyki i Robotyki PAN, Komitet Metrologii i Aparatury Naukowej PAN, Polskie Stowarzyszenie Pomiarów Automatyki i Robotyki POLSPAR

3. **Zajęcie 3 miejsca w konkursie z zakresu inżynierii chemicznej i procesowej oraz nauk pokrewnych dla studenckich kół naukowych Students Science Clubs Contest za projekt pt.** "Study of the effect of pressure on the emission characteristics of luminescent sensors in polymeric coating materials"
Rodzaj nagrody: zespołowa (Maciej Pilch, Alicja Gruchała, Patryk Szymaszek, Karolina Dzięciołowska, Magdalena Jankowska, Wiktoria Świątek, Dominika Krok)
Organizatorzy: PW, PAN, EFCE
Data gali finałowej: 04.06.2019
Miejsce: Jachranka

4. **Zakwalifikowanie się do finału 16 edycji Konkursu o Nagrodę ABB (2018/19) za pracę inżynierską pt.** "Badanie wpływu ciśnienia na charakterystykę emisji molekularnych sensorów luminescencyjnych w polimerowych materiałach powłokowych"
Organizatorzy: ABB Sp. z o.o. (Dyrektor Centrum Badawczego ABB oraz Prezes Zarządu ABB Sp. z o.o.) **Data gali finałowej:** 15.11.2018

5. Zajęcie I miejsca w XII krajowym konkursie na rozwiązanie innowacyjne opracowane przez młodych wynalazców „MŁODY WYNALAZCA 2017”, pod patronatem honorowym Wiceprezesa Rady Ministrów, Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego Jarosława Gowina za rozwiązanie „Nowe wysokowydajne luminescencyjne kompleksy lantanowców oraz ich zastosowanie do roli organiczno-nieorganicznych luminescencyjnych chemosensorów molekularnych w badaniach on-line polimerowych materiałów powłokowych oraz w inicjowaniu procesów fotopolimeryzacji”
Rodzaj nagrody: zespołowa (Monika Topa, Katarzyna Kukuła, Maciej Pilch, Karolina Dzięciołowska)

6. **Zdobycie nagrody Fundacji Wspierania Młodych Talentów Profesora Janusza Magiery** przy Politechnice Krakowskiej im. Tadeusza Kościuszki za najlepsze wystąpienie podczas Uczelnianej Sesji Studenckich Kół Naukowych PK.
Rodzaj nagrody: indywidualna (Maciej Pilch)

7. **Zdobycie złotego medalu na Międzynarodowej Warszawskiej Wystawie Wynalazków IWIS 2017**

Rodzaj nagrody: zespołowa (Joanna Ortyl, Anna Chachaj-Brekiesz, Iwona Kamińska-Borek, Katarzyna Kukuła, Magda Bilut, Monika Topa, Maciej Pilch, Karolina Dzięciołowska)
Data: 09.10.2017 - 11.10.2017
Miejsce: Warszawa (Aula Główna Politechniki Warszawskiej)
Organizatorzy: Stowarzyszenie Polskich Wynalazców i Racjonalizatorów we współpracy z Urzędem Patentowym Rzeczypospolitej Polskiej oraz Politechniką Warszawską

8. **Zdobycie srebrnego medalu na międzynarodowej wystawie EUROPEAN EXHIBITION OF CREATIVITY AND INNOVATION 2017**
Rodzaj nagrody: zespołowa (Joanna Ortyl, Anna Chachaj-Brekiesz, Iwona Kamińska-Borek, Katarzyna Kukuła, Magda Bilut, Monika Topa, Maciej Pilch, Karolina Dzięciołowska)
Data: 25.05.2017 – 27.05.2017
Miejsce: Iași, Rumunia
Organizatorzy: Romanian Inventors Forum, Europe Direct Iasi, Gheorghe Asachi Technical University of Iasi, Alexandru Ioan Cuza University of Iasi, IFIA

9. **Zdobycie złotego medalu na targach międzynarodowych iENA lnternational Trade Fair 2017**
Rodzaj nagrody: zespołowa (Joanna Ortyl, Anna Chachaj-Brekiesz, Iwona Kamińska-Borek, Katarzyna Kukuła, Magda Bilut, Monika Topa, Maciej Pilch, Karolina Dzięciołowska)
Data: 02.11.2017 – 05.11.2017
Miejsce: Norymberga, Niemcy
Organizatorzy: AFAG Messen und Ausstellungen GmbH

10. **Uzyskanie wyróżnienia w ramach międzynarodowych targów wynalazków Taipei Int'l Invention Show & Technomart 2017**
Rodzaj nagrody: zespołowa (Joanna Ortyl, Anna Chachaj-Brekiesz, Iwona Kamińska-Borek, Katarzyna Kukuła, Magda Bilut, Monika Topa, Maciej Pilch, Karolina Dzięciołowska)
Data: 30.09.2017
Miejsce: Taipei, Tajwan
Organizatorzy: Tajwańska Rada Rozwoju Handlu Zagranicznego, Industrial Technology Research Institute

11. **Zdobycie srebrnego medalu na międzynarodowej wystawie International Invention and Design Competition 2017**
Rodzaj nagrody: zespołowa (Joanna Ortyl, Anna Chachaj-Brekiesz, Iwona Kamińska-Borek, Katarzyna Kukuła, Magda Bilut, Monika Topa, Maciej Pilch, Karolina Dzięciołowska)
Data: 06.12.2017 – 08.12.2017
Miejsce: Hong Kong, Chiny
Organizatorzy: Chinese Innovation and Invention Society (CIIS), Hong Kong Trade Development Council (HKTDC), IFIA.

12. **Zdobycie srebrnego medalu na międzynarodowej wystawie 16th International Innovation Exhibition ARCA 2018**
Rodzaj nagrody: zespołowa (Joanna Ortyl, Anna Chachaj-Brekiesz, Wktoria Świątek, Emilia Hola, Magdalena Jankowska, Maciej Pilch)
Data: 18.10.2018 – 20.10.2018
Miejsce: Zagrzeb, Chorwacja
Organizatorzy: Biblioteka Narodowa i Uniwersytecka w Zagrzebiu

13. **Zdobycie złotego medalu na międzynarodowych targach lnternational Trade Fair iENA 2018**
Rodzaj nagrody: zespołowa (Joanna Ortyl, Anna Chachaj-Brekiesz, Wktoria Świątek, Emilia Hola, Magdalena Jankowska, Maciej Pilch)
Data: 01.11.2018 – 04.11.2018

Miejsce: Norymberga, Niemcy
Organizatorzy: AFAG Messen und Ausstellungen GmbH

14. **Zdobycie srebrnego medalu na międzynarodowej wystawie 43th International Invention Show INOVA 2018**
Rodzaj nagrody: zespołowa
Data: 14.11.2018 – 17.11.2018
Miejsce: Zagrzeb, Chorwacja
Organizatorzy: Croatian Inventors Association

15. **Zdobycie złotego medalu na Międzynarodowej Warszawskiej Wystawie Wynalazków IWIS 2018**
Rodzaj nagrody: zespołowa (Joanna Ortyl, Anna Chachaj-Brekiesz, Wktoria Świątek, Emilia Hola, Magdalena Jankowska, Maciej Pilch)
Data: 15.10.2018 – 17.10.2018
Miejsce: Warszawa (Aula Główna Politechniki Warszawskiej)
Organizatorzy: Stowarzyszenie Polskich Wynalazców i Racjonalizatorów we współpracy z Urzędem Patentowym Rzeczypospolitej Polskiej oraz Politechniką Warszawską

16. **Zdobycie brązowego medalu podczas międzynarodowych targów Seoul International Invention Fair – SIIF 2018**
Rodzaj nagrody: zespołowa (Joanna Ortyl, Anna Chachaj-Brekiesz, Emilia Hola, Monika Topa, Wktoria Tomal, Magdalena Jankowska, Maciej Pilch)
Data: 06.12.2018 – 09.12.2018
Miejsce: Seul, Korea
Organizatorzy: National Research Council of Thailand (NRCT)

17. **Zdobycie brązowego medalu podczas wystawy KIWIE - Korea International Women's Invention Exposition**
Rodzaj nagrody: zespołowa
Data: 25-27.08.2022
Tytuł wynalazku: Innovative multifunctional SOLVENT QUENCHING PRESSURE SENSITIVE PAINTS for hydrodynamic and aerodynamic tests.

18. **Zdobycie srebrnego medalu podczas wystawy KIWIE - Korea International Women's Invention Exposition**
Rodzaj nagrody: zespołowa
Data: 25-27.08.2022
Tytuł wynalazku: 3D printing of luminescent-labeled porous structures in 3- DLP technology for the needs of biomedical engineering.

Realizacja/uczestnictwo w projektach zakończonych wdrożeniem

1. **SONATA**
Doświadczenie w realizacji projektów obejmujących prace B+R nad innowacyjnymi rozwiązaniami, których **efektem były wdrożenia wyników prac B+R do działalności gospodarczej,**
26.06.2018 – 30.11.2020
TANGO 2 - Narodowe Centrum Badań i Rozwoju TANGO 2 - DZP / TANGO2 / 391/2016
Charakter udziału w projekcie: wykonawca
Tytuł projektu: “Implementation of photogenerators of strong proton acids (PAGs) based on Innovative acceleration
molecules for applications in the industry of photocurable polymer coatings”

Miejsce realizacji: Politechnika Krakowska.
Kierownik projektu: dr inż. Joanna Ortyl
Okres realizacji projektu: 01.09.2017- 30.11.2020

Staże krajowe

1. **Staż naukowy z zakresu syntezy i badań elektrochemicznych polimerów porfirynowych**
   Miejsce odbywania stażu: Politechnika Krakowska im. Tadeusza Kościuszki
   Czas stażu: 01-07-2015 – 31-07-2015
   Opiekun stażu: dr Stefan Kurek

2. **Staż przemysłowy z zakresu syntezy związków organicznych wykazujących właściwości luminescencyjne**
   Miejsce odbywania stażu: Photo High Technologies, Life Science Park
   Czas stażu: 01-08-2016 – 31-08-2016
   Opiekun stażu: dr Mariusz Galek

3. **Staż naukowy na Wydziale Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego**
   Miejsce odbywania stażu: Uniwersytet Jagielloński, Wydział Chemii
   Czas stażu: 01.08.2019 - 31.08.2019
   Tematyka staażu: Synteza nowych kompleksów eurpu(III)
   Opiekun stażu: dr Anna Chachaj-Brekiesz

4. **Staż naukowy na Wydziale Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego w ramach projektu „Czas na staż" realizowanego jako części programu operacyjnego „Wiedza Edukacja Rozwój"** ***(nr projektu POWR.03.01.00-00-S052 / 17)***
   Miejsce odbywania stażu: Uniwersytet Jagielloński, Wydział Chemii
   Czas stażu: 08.02.2019 – 08.03.2019
   Tematyka staażu: Elektrochemia i techniki elektroanalityczne
   Opiekun stażu: prof. Grzegorz Sulka

Staże zagraniczne

1. **Staż w DICCA - University of Genoa(Giovanni Solari – Wind Engineering and Structural Dynamics Research Group)**
   Miejsce: Via Montallegro 1
   16145 - Genoa (Italy)
   Data: od 22.08.2022 do 22.11.2022)

2. **Wizyta studyjna w University of Genoa**, Department of Civil, Chemical and Environmental Engineering, Włochy w dniach 14-23.03.2022

Współpraca naukowa krajowa w tym współpraca z podmiotami w kraju przy realizacji projektów

1. Współpraca z **Zespołem Elektrochemii Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego** w ramach programu operacyjnego **"Wiedza Edukacja Rozwój"** (nr projektu POWR.03.01.00-00-S052 / 17).
   Okres współpracy: 02/2019 – obecnie
   Zakres współpracy: Badania elektrochemiczne wieloskładnikowych systemów fotoinicjujących

2. Współpraca z **Zespóołem Fizykochemii Zjawisk Międzyfazowych Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego** w ramach projektu **SONATA (numer projektu UMO-2012/07/D/ST5/02300).**
   Okres współpracy: 01.03.2018 -30.06.2018 roku
   Temat: "Synteza bimolekularnych fotoinicjatorów kationowych i badania mechanistycznych aspektów fotogenerowania mocnych kwasów protonowych w procesach synergistycznego oddziaływania soli oniowych oraz fotosensybilizatowów lub koinicjatorów"

3. Współpraca z **Laboratorium Inżynierii Wiatrowej Politechniki Krakowskiej** w ramach realizacji projektu **„DROGA do DOSKONAŁOŚCI - kompleksowy program wsparcia uczelni"** realizowanego w ramach Programu Operacyjnego Wiedza Edukacja Rozwój 2014-2020 współfinansowanego ze środków Europejskiego Funduszu Społecznego WND-POWR.03.05.00-00-Z214/18.
   Okres współpracy: 10/2019 - obecnie

4. Współpraca z firmą **Photo Hitech** przy realizacji projektu **POWROTY (nr projektu POWROTY/2016-1/4) - Fundacja na rzecz Nauki Polskiej**
   Okres współpracy: 01.12.2016 - 28.02.2018
   Temat: ***Synthesis and photochemistry/phyotophysics studies of the intelligent luminescent molecular sensors for selective detection in biochemistry and chemistry***

5. Współpraca z firmą **Photo Hitech** przy realizacji projektu **TEAM TECH (numer projektu TEAM TECH/2016-2/15) - Fundacja na rzecz Nauki Polskiej**
   Okres współpracy: 01.03.2018 – 31.06.2019
   Temat: ***„Molecular design, synthesis and application of photoinitiator-catalysts (PICs) for photopolymerization reactions"***

Współpraca naukowa zagraniczna w tym współpraca z podmiotami zagranicznymi przy realizacji projektów

1. **Udział w projekcie naukowym TEAM TECH (numer projektu TEAM TECH/2016-2/15) - Fundacja na rzecz Nauki Polskiej**
   TEAM-TECH, projekt realizowany jest we współpracy z partnerem zagranicznym z jednostką badawczą Institut Universitaire de France – Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M). Współpraca naukowa w ramach projektu TEAM-TECH finansowanego przez Fundację na rzecz Nauki Polskiej. Współpraca realizowana z grupą badawczą prof. Jacques'a Lalevee'go z Institut Universitaire de France – Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M).
   Charakter udziału w projekcie: wykonawca i stypendysta FNP
   Temat: ***„Molecular design, synthesis and application of photoinitiator-catalysts (PICs) for photopolymerization reactions"***
   Miejsce realizacji: Politechnika Krakowska.
   Stan realizacji projektu: realizowany
   Okres uczestnictwa w projekcie: 01.03.2018 – 31.06.2019

2. **Udział w projekcie naukowym POWROTY (nr projektu POWROTY/2016-1/4) - Fundacja na rzecz Nauki Polskiej**
   POWROTY, projekt realizowany jest we współpracy z partnerem zagranicznym z jednostką badawczą Institut Universitaire de France – Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M). Współpraca naukowa w ramach projektu PWOROTY finansowanego przez Fundację na rzecz Nauki Polskiej. Współpraca realizowana z grupą

badawczą prof. Jacques'a Lalevee'go z Institut Universitaire de France – Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M).
Charakter udziału w projekcie: wykonawca i stypendysta FNP
Temat: ***Synthesis and photochemistry/phyotophysics studies of the intelligent luminescent molecular sensors for selective detection in biochemistry and chemistry***
Miejsce realizacji: Politechnika Krakowska
Stan realizacji projektu: realizowany
Okres uczestnictwa w projekcie: 01.12.2016 – 28.02.2018

Ukończone kursy i szkolenia:

1. **Ukończenie certyfikowanego szkolenia z zakresu technologii druku 3D oraz obsługi urządzeń firmy FORMLABS**
   Data: 14.01.2021
   Organizator: CADXpert

2. **Ukończenie certyfikowanego szkolenia dotyczącego „Spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera FT-IR"**
   Data: 13.11.2020
   Organizator: MEDSON - Aparatura analityczna i pomiarowa

3. **Ukończenie kursu SHIM-POL A.M.BORZYMOWSKI „*Najnowsze rozwiązania technologiczne dla chemii analitycznej*".**
   Data: 17.10.2018
   Miejsce: Kraków
   Organizator: SHIM-POL A.M.BORZYMOWSKI

4. **Czynny udział w Sympozjum branżowym organizowane w ramach VWR Days 2019**
   Data: 09.04.2019
   Miejsce: hotel Park Inn by Radisson, Kraków
   Organizator: firma VWR International Sp. z o. o.

5. **Udział w szkole letniej dla doktorantów VIII Ciamician Photochemistry School**
   Data: 10.06.2019 - 14.06.2019
   Miejsce: John Hopkins University, Bologna, Włochy
   Organizator: Photochemical Nanosciences Laboratory, Gruppo Italiano Di Fotochimica

Zajęcia i projekty studenckie

1) Pełnienie funkcji Przewodniczącego oraz Opiekuna Koła Naukowego Chemii Fizycznej Politechniki Krakowskiej
   Od roku 2016 do chwili obecnej pełnię funkcję Przewodniczącego Koła Naukowego Chemii Fizycznej PK.
   W ramach kierowania pracą studentów zrzeszonych w kole naukowym organizuję szkolenia, kursy oraz warsztaty w tematyce fotochemii, druku 3D, modelowania 3D, elektrochemii oraz pokazów chemicznych.
   Począwszy od roku 2016 kierowałem również grupami studenckimi odpowiedzialnymi za przygotowanie demonstracji chemicznych podczas okresowych wydarzeń popularno-naukowych takich jak:
   - Małopolska Noc Naukowców,
   - Festiwal Nauki,

- Małopolska Noc Matematyki,
- Dzień Chemika,
- Juwenalia Krakowskie,
- Pogórzańskie Atrakcje Naukowe w Łużnej

jak również podczas wielu mniejszych imprez i uroczystości akademickich.

Obecnie pełnię funkcję ***Opiekuna Koła Naukowego Chemii Fizycznej***, w ramach którego obecnie działa **ponad 30 studentów** w zakresie tematyki druku 3D, fotochemii, elektrochemii oraz działalności popularno-naukowej.

2) Pełnienie funkcji „Opiekuna merytorycznego" grupy studenckiej z WIiTCh PK w obecnej edycji programu FutureLab PK (2022/2023).

Tytuł projektu: Budżetowa drukarka 3D do produkcji wypieków z jadalnych mas znakowanych barwnikami spożywczymi
Czas trwania projektu: od 16.01.2023 do 18.09.2023

3) Pełnienie funkcji „Opiekuna merytorycznego" interdyscyplinarnej grupy studenckiej w poprzednich edycjach programu FutureLab PK (2020/2021 oraz 2021/2022).

Dzięki wsparciu ze strony FutureLab studenci z grupy projektowej czynnie uczestniczyli w Małopolskiej Nocy Naukowców 2021 (pokazy chemiczne on-line), Krakowskim Pikniku Juwenaliowym (pokazy chemiczne i pirotechniczne – forma stacjonarna), Małopolskiej Nocy Naukowców 2022 (pokazy chemiczne – forma stacjonarna) oraz Dniu Chemika na Politechnice Krakowskiej (11.06.2022 – pokazy stacjonarne).