

Dr hab. Dagmara Jacewicz, prof. UG

RECENZJA
rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Renaty Długosz
pt. „Innowacyjne metody pozyskiwania nadtlenków organicznych do
nienasyconych żywic poliestrowych celem weryfikacji dostępnych informacji
i optymalizacji procesu produkcyjnego”

Przedłożona mi do recenzji dysertacja doktorska przygotowana przez Panią mgr inż. Renatę Długosz została zrealizowana w ramach programu pt. „Doktorat wdrożeniowy” MNiSW nr 57/DW/2017/01/1 w latach 2017-2021 pod kierunkiem prof. dr. hab. Henryka Koroniaka – specjalisty w zakresie syntezy i fizykochemicznych badań związków organicznych, w szczególności badań nad związkami fluoroorganicznymi o aktywności biologicznej. Badania zostały współfinansowane przez Spółkę Oxytop z siedzibą w Antoninku. Tematyka recenzowanej pracy dotyczy wykorzystania innowacyjnych metod pozyskiwania nadtlenków organicznych do nienasyconych żywic poliestrowych, jak również optymalizacji procesu produkcyjnego. Napisana przez Doktorantkę rozprawa doktorska stanowi dowód biegłej orientacji Autorki w poszukiwaniu jak również badaniu nowych plastyfikatorów - substancji wysokowrzących, które zostały użyte w produkcji nadtlenków organicznych, np. w procesie wytwarzania nadtlenków metyloetyloetyloketonu. Tytuł pracy trafnie nawiązuje do podjętego w pracy problemu badawczego i jest on spójny z zawartością treści dysertacji doktorskiej.

Przedstawiona mi do recenzji dysertacja doktorska stanowi oryginalne rozwiązanie zagadnienia naukowego oraz wskazuje na ogólną wiedzę teoretyczną Autorki oraz umiejętności samodzielnego prowadzenia pracy naukowej w tej dziedzinie. W mojej opinii biorąc pod uwagę charakter programu Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego pt. „Doktorat wdrożeniowy”, w ramach którego niniejsza rozprawa doktorska została przygotowana, najważniejsze wymogi zostały spełnione, tzn. recenzowana dysertacja doktorska jak i Kandydatka do stopnia Doktora. Rozprawa

ma charakter pracy metodologicznej ukierunkowanej na opracowanie nowych, innowacyjnych metod pozyskiwania nadtlenków organicznych do nienasyconych żywic poliestrowych.

Układ rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Renaty Długosz jest zgodny z normami przyjętymi dla tego typu opracowań, a na szczególną uwagę zasługuje fakt, iż w pracy można zauważyć bardzo dużą systematyczność, przejrzystość oraz syntetyczność, która w pełni wynika z właściwie przyjętej koncepcji przygotowania dysertacji doktorskiej. W skład recenzowanej rozprawy doktorskiej wchodzi: (1) wykaz skrótów i akronimów, (2) wprowadzenie, (3) część literaturowa, (4) cel pracy, (5) część technologiczna, (6) część laboratoryjna, (7) badania eksperymentalne, (8) badania aplikacyjne, (9) podsumowanie i wnioski, (10) literatura, (11) streszczenie, (12) abstrakt oraz załączniki. W części literaturowej autorka przeprowadziła krytyczny przegląd literatury, w którym opisała między innymi: klasyfikację nadtlenków organicznych, utwardzacz do żywic poliestrowych, optymalny dobór inicjatora czy charakter oddziaływań plastyfikatora z nadtlenkami. W mojej opinii część literaturowa zawiera niezbędne elementy oraz wprowadza czytelnika w problematykę badawczą Autorki w sposób zrozumiały i klarowny jak również pozwala czytelnikowi podążać za tokiem rozumowania Autorki. Tę część dysertacji oceniam bardzo wysoko.

Doktorantka za główny cel naukowy rozprawy doktorskiej postawiła sobie zbadanie możliwości przeprowadzenia wszystkich etapów procesu produkcji nadtlenków metyloetyloketonu z wykorzystaniem plastyfikatorów - substancji gwarantujących bezpieczeństwo transportu czy przechowywania niebezpiecznych nadtlenków, co z punktu widzenia bezpieczeństwa w dobie globalizacji jest bardzo ważne. Cel główny rozprawy doktorskiej został rozszerzony o cele szczegółowe, które zaprezentowałam poniżej:

Cel 1: optymalizacja sprawdzonej ścieżki syntezy w celu otrzymania jak najwyższej wydajności reakcji,

Cel 2: porównanie wyników otrzymanych produktów z produktem dotychczas wytwarzanym w instalacji w firmie Oxytop Sp. z o.o. Do tego celu wykorzystano metody chromatograficzne dla inicjatorów - nowo otrzymanych i tych znanych literaturowo (wykorzystywanych w firmie Oxytop Sp. z o.o.),

Cel 3: uzyskanie właściwej charakterystyki utwardzania oraz stabilności produktu w czasie,

Cel 4: wykonanie badań aplikacyjnych dla nowo otrzymanego inicjatora nadtlenkowego.

Po wnikliwej lekturze rozprawy doktorskiej autorstwa mgr inż. Renaty Długosz jestem w pełni przekonana, że założony cel główny wraz z celami pobocznymi zostały jasno wyartykułowane przez Doktorantkę oraz zostały w pełni osiągnięte. Dążąc do osiągnięcia wyznaczonych sobie celów badawczych Doktorantka wykorzystwała szereg nowoczesnych narzędzi badawczych oraz metod, które bardzo dobrze dobrała i zmodyfikowała na potrzeby badań własnych.

Coraz częściej innowacyjne technologie stanowią podstawę nowoczesnych procesów wytwórczych, które umożliwiają spełnienie potrzeb społeczeństwa i w coraz większym stopniu decydują o przewadze konkurencyjnej przedsiębiorstw. Globalizacja oraz dynamiczny rozwój przemysłu w głównej mierze przyczyniają się do wykorzystywania nowych oraz ekonomicznie uzasadnionych technologii. Zastosowania nadtlenków ketonów jako środków utwardzających do nienasyconych żywic poliestrowych są dość dobrze poznane, przebadane i opisane w literaturze. Nadtlenek ketonu powstaje w reakcji pomiędzy ketonem i nadtlenkiem wodoru w wyniku której to reakcji powstaje mieszanina produktów o różnego typu strukturach. Z danych literaturowych wynika, że spora część nadtlenków ketonów w czystej postaci jest niebezpieczna. W związku z powyższym, aby zwiększyć bezpieczeństwo obróbki i transportu w temperaturze otoczenia należy poddać je procesowi flegmatyzacji. W mojej opinii jest duże zapotrzebowanie na ulepszone kompozycje nadtlenków ketonów, które zapewnią szybkie utwardzanie i jednocześnie będą bezpieczne w trakcie transportu, przechowywania czy obróbki (w temperaturze otoczenia). Dlatego też podjęte przez Doktorantkę wyzwania dotyczące opracowania nowej technologii produkcji plastyfikatorów uważam za w pełni uzasadnione. Doktorantka w swojej pracy doktorskiej dokonała analizy kryterialnej i na jej podstawie spośród wielu dostępnych na rynku plastyfikatorów wybrała do przebadania następujące trzy grupy estrów: (1) estry alifatyczne kwasu tereftalowego - tereftalan bis-(2-etyloheksylu) i tereftalan di-(n-butyłu), (2) estry alifatyczne kwasów dikarboksylowych - adypinian

bis-(2-etyloheksylu), ester diizononylowy kwasu 1,2-cykloheksanodikarboksylowego oraz diizomaślan 2,2,4 trimetylo-1,3-pentanodiolu), (3) estry kwasu cytrynowego - O-acetylocytrynian tributylu i cytrynian trietylu. Wyniki uzyskanych badań pozwoliły na wstępną selekcję i do dalszych badań zostały wykorzystane produkty z drugiej grupy zawierające estry alifatyczne kwasów dikarboksylowych oraz jeden ester z trzeciej grupy - cytrynian trietylu. Dzięki uzyskanym wynikom badań Doktorantka wyciągnęła wniosek odnośnie plastyfikatora tzn. w jej opinii rola użytych plastyfikatorów jest szeroka i nie ogranicza się tylko i wyłącznie do funkcji rozpuszczalnika nadtlenków metyloetyloketonu (MEKP). Wyniki badań spektroskopowych $^1\text{H-NMR}$ wykazały, że nie tylko ilości użytego katalizatora, ale także rodzaj plastyfikatora wpływa na stosunek molowy otrzymanego monomeru nadtlenku metyloetyloketonu do dimeru nadtlenku metyloetyloketonu. Z punktu widzenia zastosowań aplikacyjnych otrzymane wyniki badań spektroskopowych $^1\text{H-NMR}$ mogą mieć dość duży wpływ na dalsze badania dotyczące wykorzystania utwardzaczy w procesach nienasyconych żywic poliestrowych, zwłaszcza że dane dostępne w literaturze na ten temat są ubogie, a wyniki zawarte w patentach chronione są z powodów komercyjnych. Warto w tym miejscu podkreślić, że Doktorantka we współpracy z naukowcami z Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu między innymi z Panem Profesorem Marcinem Hoffmannem (specjalistą w zakresie metod obliczeniowych chemii kwantowej) przeprowadziła obliczenia kwantowo-chemiczne oddziaływań pomiędzy 2,2-dihydroperoksybutanem a ftalanem dimetylu. Dzięki przeprowadzonym badaniom Doktorantka określiła oddziaływania pomiędzy plastyfikatorem a nadtlenkiem metyloetyloketonu w formie monomeru. W badaniach zastosowany został ftalan dimetylu, który wykazał znaczącą stabilizację nadtlenku metyloetyloketonu dzięki obecności wiązań wodorowych. Na podstawie otrzymanych wyników badań można wyciągnąć wniosek, że plastyfikator obok roli rozcieńczania nadtlenku metyloetyloketonu również z nim oddziałuje dzięki powstającym wiązaniom wodorowym, co sugeruje zmniejszenie prawdopodobieństwa jego wybuchowego rozkładu. W mojej opinii obliczenia kwantowo-chemiczne w istotny sposób uzupełniły informacje uzyskane na drodze eksperymentalnej oddziaływania pomiędzy plastyfikatorem a nadtlenkiem metyloetyloketonu. Warto

w tym miejscu podkreślić, że dzięki tej współpracy wyniki badań zostały opublikowane w czasopiśmie „Journal of Molecular Structure”.

Na szczególną uwagę zasługuje również fakt, że Doktorantka we współpracy z firmą NOVOL Sp. z o.o. wykonała testy i badania aplikacyjne, dzięki którym zweryfikowała użyteczność stosowanych formułacji w praktyce jak również dokonała porównania otrzymanych produktów z produktem wytwarzanym w instalacji, w firmie Oxytop Sp. z o.o. Dzięki temu mogła dokonać oceny nowo powstałego inicjatora nadtlenkowego.

Jednakże czytając dysertację doktorską autorstwa Pani mgr inż. Renaty Długosz zauważyłam drobne niedociągnięcia (literówki, znaki interpunkcyjne, styl), które w mojej opinii mają charakter marginalny. Z obowiązku recenzenta, krytycznego spojrzenia na recenzowaną pracę, poniżej przedstawiam drobne uwagi o charakterze polemicznym (nie krytycznym) oraz zapytania, które nawet w najmniejszym stopniu nie wpływają na moją pozytywną ocenę przedstawionej mi do recenzji pracy:

- 1) Na Stronie 15 Autorka pisze: *"Gęstość elektronowa na wiązaniu nadtlenowym..."* w mojej opinii powinno być napisane - na wiązaniu nadtlenkowym.
- 2) Na str. 31 Autorka pisze: *"Różna zawartość nadtlenu wodoru w inicjatorze pozwala zmieniać czas żelowania utwardzanej żywicy poliestrowej"*. W tym miejscu nasunęło mi się pytanie: Jaka jest zależność stężenia nadtlenu wodoru w inicjatorze w stosunku do czasu żelowania utwardzanej żywicy poliestrowej? Proszę o odpowiedź.
- 3) Na stronie 37 i 38 w równaniach reakcji Autorka po stronie produktów zapisała nieprzereagowane substraty - w mojej opinii nieprzereagowane substraty nie powinny być zapisywane po stronie produktów.
- 4) Z przedstawionych stechiometrii: monomerycznej jak i dimerycznej w postaci równań reakcji (punkt 5.2.1. oraz 5.2.2.) wynika, że niezależnie od zastosowanego stosunku molowego MEK do nadtlenu wodoru jako substratów otrzymuje się równomolową mieszaninę dimeru i monomeru co jest sprzeczne z opisem pod równaniami - proszę o wyjaśnienie problemu.

- 5) W części laboratoryjnej, na stronie 44 Autorka napisała: „*Badania rozpoczęto od przeniesienia do skali laboratoryjnej obecnego procesu produkcyjnego otrzymywania nadtlenu metyloetyloketonu.*” Jaką metodę zastosowała Autorka w celu przejścia ze skali produkcyjnej do laboratoryjnej?
- 6) Na stronie 46 w tabeli Autorka powinna podać jaki kwas siarkowy - (IV) czy (VI) został użyty do otrzymywania nadtlenu metyloetyloketonu.
- 7) Proszę o wyjaśnienie co Autorka miała na myśli pisząc: „...” ciekły materiał organiczny zgodny z nadtlakiem organicznym”... (strona 47).
8. Na stronie 62 Autorka w tabeli podała, że tlen aktywny od H_2O_2 [%] mieści się w granicach 0,9 – 1,1. W jaki sposób procent ten został oznaczony?
9. Na stronie 69 Autorka napisała: „*Jest znamienym, że użycie CITROFOL-u AI nie powoduje tak szybkiej destrukcji nadtlenu*”. Jak należy rozumieć określenie „tak szybkiej destrukcji” ? Czyli jaki jest wymierny efekt działania CITROFOL-u AI? Proszę o wyjaśnienie.
10. Na stronie 76 w tabeli autorka podała wartość przy zawartości nadtlenu ($27,5 \pm -2\%$). Jak najbardziej zgadzam się z faktem, że przed wartością błędu podaje się +/-, ale co oznacza jeszcze minus przed cyfrą? Proszę o wyjaśnienie.
11. W wynikach badań wytrzymałościowych Autorka przedstawiła wyniki badań dotyczących wytrzymałości na zginanie wg PN EN ISO 178. Czy badania wytrzymałościowe dotyczą tylko prób zginania i rozciągania czy zostały przeprowadzone też inne próby/testy np. badania udarnośći czy twardości badanego materiału?
12. Czy Autorka pracy ma pomysł, w jaki sposób zmodyfikować warunki badań laboratoryjnych, a w kolejnym kroku produkcyjnych, aby były one zgodne z zasadami „zielonej chemii”
- Proszę Doktorantkę o odpowiedzi na wyżej postawione pytania.

W mojej opinii rozprawa doktorska napisana została poprawnym językiem, a jej sposób przedstawienia wskazuje na dużą wiedzę teoretyczną i praktyczną oraz dojrzałość Doktorantki w dążeniu do rozwiązywania problemów o charakterze aplikacyjnym. Stosowana w pracy nomenklatura chemiczna jest prawidłowa. Na szczególne podkreślenie i pochwałę zasługuje duża

staranność metodyczna Autorki oraz syntetyczne przedstawienie wyników wraz z ich interpretacją jak również wnikliwą dyskusją. Dodatkowo dużym atutem recenzowanej pracy jest fakt, iż praca jest bogato ilustrowana zdjęciami, schematami, tabelami oraz wzorami strukturalnymi, co znacznie ułatwiło zrozumienie czytanego tekstu wraz z jego interpretacją.

Podsumowując, w mojej opinii recenzowana przeze mnie rozprawa doktorska autorstwa Pani mgr inż. Renaty Długosz stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego dotyczącego opracowania nowych, innowacyjnych metod pozyskiwania nadtlenków organicznych do nienasyconych żywic poliestrowych oraz spełnia wymogi stawiane rozprawom doktorskim określone w art. 187 *Ustawy z dnia 20 lipca 2018 roku Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce*. Na tej podstawie wnoszę do Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu o dopuszczenie Pani mgr inż. Renaty Długosz do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Dagmara Jacewicz