

Recenzja pracy doktorskiej Pani mgr inż. Magdaleny Cygan
pt. *"Otrzymywanie żywic rezolowych z udziałem katalizatorów aminowych: kinetyka reakcji*
oraz modelowanie właściwości produktów"

Rozprawa doktorska Pani mgr inż. Magdaleny Cygan została zrealizowana w Instytucie Chemii Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach pod kierunkiem prof. dr. hab. inż. Stanisława Krompca jako promotora oraz dr. inż. Mariusza Szemienia jako promotora pomocniczego. Badania prowadzone w ramach doktoratu były finansowane przez MNiSW w ramach dotacji statutowej Instytutu Ciężkiej Syntezy Organicznej „Blachownia” w Kędzierzynie-Koźlu (o czym Autorka pochwaliła się dopiero na str. 46 pracy).

Badania Doktorantki przeprowadzone w ramach przewodu doktorskiego dotyczą aktualnej tematyki badawczej, związanej z przemysłową syntezą żywic rezolowych (fenolowo-formaldehydowych). Uzasadnieniem podjęcia tego tematu jest fakt, że żywice te są ważne z punktu widzenia gospodarczego do otrzymywania fenoplastów tj. termoutwardzalnych tworzyw sztucznych o znanych i szerokich zastosowaniach w przemyśle drzewnym, materiałów meblarskich, budowlanych, kompozytów, odlewów, laminatów itp. W ostatnich latach odnotowuje się stały wzrost światowej produkcji żywic fenolowych, która wynosi dziś ok. 4 mln ton/rok, co więcej prognozuje się, że wartość tego rynku będzie wynosić ok. 19 bilionów USD już w 2026 roku. Pomimo faktu, iż synteza żywic rezolowych jest od lat realizowana na skalę przemysłową, nie sposób nie wspomnieć o restrykcyjnych, szeroko pojętych wymaganiach środowiskowych, które muszą obecnie spełniać procesy chemiczne i technologiczne (zrównoważony rozwój, zielona chemia, czystsza produkcja). Zatem, obecnie niezbędne jest poszukiwanie nowych lub modyfikacja znanych dróg syntezy tych polimerów. I w tym kontekście wybór tematyki i założeń badawczych doktoratu jest niezwykle trafny, bowiem cel badań związany był przede wszystkim z poszukiwaniem nowych, efektywnych i selektywnych katalizatorów/układów katalitycznych, dalej – szczegółowym poznaniem przebiegu procesu wraz z badaniami kinetycznymi oraz wytypowaniem optymalnych parametrów syntezy. Parametry te były dobierane pod kątem otrzymania wysokojakościowego produktu polimerowego o określonych właściwościach użytkowych i środowiskowych, tj. o ograniczonej emisji toksycznych LZO (głównie formaldehydu i fenolu), odpowiednią lepkością, czasem żelowania i zawartością części nielotnych. Warto podkreślić, że tematyka pracy jest interdyscyplinarna i mieści się w obszarze badań podstawowych i badań stosowanych w dziedzinach chemii organicznej, technologii chemicznej i technologii materiałowej.

Opiniowana rozprawa doktorska liczy 187 stron i składa się z 9 głównych rozdziałów zatytułowanych Wstęp, Uzasadnienie wyboru tematyki badań, Cel pracy, Część literaturowa, Część badawcza, Część eksperymentalna, Podsumowanie, Dorobek naukowy i Bibliografia.

W pierwszych czterech rozdziałach Autorka jasno i czytelnie i, co ważniejsze, przekonująco przedstawiła najważniejsze aspekty podjętej tematyki badawczej, sformułowała cel ogólny i cele szczegółowe (szkoda, że w tym miejscu Autorka nie przedstawiła ogólnego

schematu chemizmu procesu w obecności amin, co byłoby dobrym graficznym dopełnieniem treści celu pracy) oraz określiła oczekiwane rezultaty prac badawczych z podkreśleniem ich znaczenia aplikacyjnego, w tym, co ważne, wdrożeniowego.

Czytając Część literaturową dysertacji nie sposób oprzeć się wrażeniu, że definiuje ją kontekst technologiczny badań (bardzo mi bliski). Doktorantka na 37 stronach w bardzo systematyczny sposób przeanalizowała stan wiedzy odnośnie badanego procesu otrzymywania żywic rezolowych, poczynając od ogólnych informacji dotyczących surowców (fenoli i aldehydów), katalizatorów zasadowych (nieorganicznych i organicznych), po bardziej szczegółowy przegląd danych literaturowych produktów, tj. żywic rezolowych. W tym miejscu Autorka przedstawiła ich rys historyczny, właściwości, dane rynkowe, metody otrzymywania, proponowane przebieg, mechanizmy i kinetykę reakcji zachodzących w tym skomplikowanym procesie, szczególnie wnikliwie dyskutując wpływ użytego katalizatora. Pozwala to czytającemu w pełni ocenić wkład Doktorantki w rozwój obszaru chemii i technologii żywic rezolowych. Część literaturową kończy podrozdział traktujący o metodach i zasadach realizacji planowania eksperymentu. Z obowiązku recenzenta zwracam uwagę, że w podrozdziale 4.2.1 pt. „Katalizatory aminowe” Autorka przedstawiła dane zasadowości amin, przy czym nie wyjaśniła czym sugerowała się zestawiając w Tabeli 1 aminy, które (poza amoniakiem i trietyloaminą, TEA) nie wynikały bezpośrednio z przeglądu literaturowego ani nie były zastosowane w badaniach własnych? W tym miejscu brakuje także nieco szerszej dyskusji nad znanym z literatury wpływem zasadowości amin na przebieg reakcji fenolu z formaldehydem. Wskazany byłby także krótki komentarz podsumowujący zebrane dane literaturowe w kontekście badań własnych.

Z kolei, Część badawcza stanowi najważniejszy i najobszerniejszy fragment rozprawy. Autorka rozpoczyna ten rozdział od wskazania źródła finansowania swoich badań (co jak zaznaczyłam w pierwszych słowach mojej recenzji uważam za mocno spóźnione – jak wiemy: uzyskanie finansowania jest niezwykle ważnym osiągnięciem i taka informacja powinna być umieszczona wcześniej, nawet wytłuszczoną czcionką, podobnie jak fakt wykorzystania wyników kinetycznych badań własnych w przemyśle). Zasygnalizowała tu także zawartość kolejnych podrozdziałów pracy.

Pani mgr inż. Magdalena Cygan postawiła sobie ambitny cel znalezienia efektywnego katalizatora bądź układu katalitycznego badanego procesu, przy czym efektywność rozumiana jest bardzo kompleksowo. Mianowicie, dotyczy ona nie tylko standardowo ujmowanego zwiększenia szybkości reakcji (a więc skrócenia czasu syntezy), ale przede wszystkim uzyskania odpowiednich właściwości fizykochemicznych i użytkowych otrzymanych gotowych produktów polimerowych, przeznaczonych do produkcji tworzyw warstwowych, tj. niskiej zawartości nieprzereagowanego formaldehydu, fenolu i jego hydroksymetylowych pochodnych (określanych sumarycznie jako $\Sigma(\text{PhHMP})$), lepkości w temp. 20°C, czasu żelowania w temp. 150°C i zawartości części nielotnych w 135°C/1h. Tak postawiona ocena efektu badań, szczególnie istotna z technologicznego punktu widzenia, jest prawidłowa i nie budzi zastrzeżeń. Co więcej, należy podkreślić, że uzyskanie odpowiedniego składu chemicznego gotowych wysokolepkich żywic przy jednoczesnym zachowaniu wymaganych właściwości użytkowych tylko za pomocą doboru katalizatora lub podstawowych parametrów reakcji (temperatura, czas) jest niezwykle trudne, dlatego każdy pozytywny wynik w tym zakresie jest bardzo istotny i interesujący. Co do jasno określonych zakresów wartości takich, jak: zawartość fenolu: <10% i jego hydroksymetylowych pochodnych: <20%, lepkości w temp. 20°C: < 600 mPa·s (uwaga dodatkowa – na str. 47 brakuje podania temperatury pomiaru), czasu żelowania: 160-250 s, czy zawartości części nielotnych w 135°C/1h w dość wąskim zakresie: 58,0-65,0% nie mam zastrzeżeń, to jednak uściślenia

wymaga zdefiniowanie zawartości formaldehydu. Autorka podaje, że oczekiwana zawartość CH_2O powinna wynosić (0,5-1,0)%. Czy owy zakres wartości nie powinien być poprzedzony znakiem mniejszości „<”, skoro celem badań jest redukcja CH_2O w gotowym produkcie?

Początkowo badania własne były prowadzone w stałym układzie reakcyjnym, przy zmianie rodzaju i ilości katalizatora aminowego (Tabela 7), a uzyskane wyniki jasno wskazały, że postawione zadanie badawcze nie należy do łatwych – żaden z przetestowanych katalizatorów nie spełniał założeń. Stosunkowo najkorzystniejsze wartości Doktorantka uzyskała dla znanej z literatury trietyloaminy, którą wybrała do matematycznej analizy statystycznej, realizowanej wg. matematycznego planu doświadczeń dwuczynnikowego na trzech poziomach 3^2 . Mimo, iż prawidłowo określiła zakres zmienności parametrów syntezy (niższa temperatura reakcji w zakresie 70-80°C oraz stężenie katalizatora w zakresie 0,03-0,06 mol/mol PhOH) oraz zdefiniowała aż 8 funkcji odpowiedzi, znów nie uzyskała oczekiwanych rezultatów. Uważam, że w powyższych badaniach Doktorantka właściwie wysnuła ważny i nowatorski wniosek, że rozwiązania problemu należy szukać w aminowych układach katalitycznych na bazie TEA. Jednakże, nie do końca zrozumiała jest Jej wybór parametrów optymalnych z tego etapu. Na str. 71-72 Autorka uzasadnia „Mając na uwadze właściwości fizykochemiczne uzyskiwanych produktów (tj. lepkość, czas żelowania, zawartość części nielotnych), na podstawie uzyskanych wyników, do kolejnego etapu badań tj. syntez z udziałem katalizatorów aminowych wytypowano następujące warunki prowadzenia syntez: ilość katalizatora – 0,03 mol/mol fenolu oraz temperatura = 75°C. Większa ilość katalizatora czy też wyższa temperatura syntezy mogłyby spowodować pogorszenie właściwości fizykochemicznych i aplikacyjnych uzyskiwanych produktów (np. wysoki stopień skondensowania i zbyt duża lepkość - w przypadku bardziej aktywnych katalizatorów aminowych).” Analizując dane w Tabeli 9 oraz dyskusję uzyskanych wyników można zauważyć, że jest to mało precyzyjna konkluzja, ponieważ praktycznie wszystkie rezultaty w podobnym stopniu spełniały lub nie spełniały założone wartości odpowiedzi. Nawet zastosowanie wysokiego stężenia TEA w ilości 0,12 mol/mol fenolu nie zmieniło ich zasadniczo. Zatem zasadnym jest pytanie jakie w istocie aspekty przemawiały za wyborem najniższego stężenia TEA (0,03 mol/mol fenolu) oraz średniej temperatury reakcji 75°C?

Zanim Doktorantka przebadala układy katalityczne na bazie TEA w wytypowanym układzie reakcyjnym w ustalonych warunkach optymalnych, przetestowała imponującą liczbę 18 amin (mono- i poliamin), głównie alifatycznych, różniących się zasadniczo strukturą. Warto podkreślić, że taki dobór katalizatorów i określenie ich efektywności katalitycznej tj. ich wpływu na szybkość reakcji i właściwości żywic rezolowych pozwoli na znaczące poszerzenie wiedzy w badanym obszarze. Dodatkowo przetestowano również amoniak i NaOH. Jednakże, po przeprowadzeniu serii doświadczeń ponownie okazało się, że żaden z pojedynczych katalizatorów aminowych nie spełniał wymagań jakościowych żywic. Najbardziej aktywnymi katalizatorami były tu dietylenotriamina, DETA oraz trietylenotetraamina, TETA, dla których czas reakcji skrócił się ponad trzykrotnie. W kolejnym podrozdziale 5.5 Autorka wnikliwie skomentowała otrzymane wyniki pod kątem nowatorskiego pomysłu zastosowania układów katalitycznych typu TEA + kokatalizator aminowy, co miało doprowadzić przede wszystkim do uzyskania niskiej zawartości CH_2O i odpowiednich właściwości produktu (efekt TEA) oraz istotnej redukcji zawartości PhOH i jego hydroksymetylowych pochodnych (efekt kokatalizatora). Autorka przetestowała efektywność 11 układów katalitycznych w wybranych warunkach optymalnych przy zastosowaniu minimalnej ilości kokatalizatora wynoszącej jedynie 0,005 mol/mol PhOH. Hipoteza okazała się słuszną, a parametry reakcji właściwie dobrane, ponieważ dwa układy katalityczne z udziałem dietylenotriaminy (DETA) oraz

trietylenotetraaminy (TETA) jako kokatalizatorami, umożliwiło uzyskanie produktów rezolowych o wymaganej jakości. Te spektakularne i bardzo ważne wyniki stanowią istotną nowość naukową i niewątpliwie znaczące osiągnięcie rozprawy. Potwierdzają one trafność i zasadność przeprowadzonych kompleksowych badań, a przede wszystkim profesjonalizm Doktorantki w formułowaniu i rozwiązywaniu postawionych problemów badawczych.

Kolejne etapy badań poświęcono badaniom kinetycznym, zakładając, zgodnie z danymi literaturowymi, że reakcja fenolu z formaldehydem jest reakcją II rzędu. Należy podkreślić, że zakres wykonanych badań kinetycznych jest imponujący. Podrozdział 6.5.1. zawiera wyprowadzone ogólne równania kinetyczne, które zostały następnie uszczegółowione dla wybranych katalizatorów klasycznych i aminowych (w sumie 13 doświadczeń) oraz układów katalitycznych na bazie TEA oraz kokatalizatorów aminowych (11 doświadczeń). Godny podkreślenia jest fakt, że zmiany stężenia wolnego formaldehydu Doktorantka wyraziła w postaci funkcji stężenia fenolu, co znacznie uprościło opis kinetyki reakcji przy zachowaniu wysokich dokładności wyliczeń. Obie serie obliczeń zostały zamknięte podsumowaniem tabelarycznym uzyskanych wartości stałych szybkości reakcji i stosowną dyskusją nad efektem struktury katalizatora aminowego w badanym procesie. Z kolei w przypadku układów katalitycznych typu TEA + kokatalizator aminowy bardzo interesujące jest komplementarne określenie synergicznego, konkurencyjnego lub antagononistycznego efektu kokatalizatora (Tabela 62). Ważnym wnioskiem końcowym tej części dysertacji było stwierdzenie, że w przypadku nowoodkrytych układów katalitycznych TEA+DETA oraz TEA+TETA uzyskane stałe szybkości reakcji były istotnie wyższe w porównaniu do pozostałych kokatalizatorów. Badania kinetyczne zostały uzupełnione także o ogólne modele kinetyczne zmiany stężeń fenolu i formaldehydu w funkcji czasu dla wybranych katalizatorów klasycznych (NH_3 i NaOH), aminowych oraz układów katalitycznych (w sumie aż 47 równań) oraz wykresów zmian stężeń poszczególnych hydroksymetylowych pochodnych fenolu (5 związków) w funkcji czasu podczas prowadzenia aż 24 doświadczeń. Niewątpliwie badania kinetyczne jasno wykazały, iż dobór katalizatora jest kluczowy dla uzyskania efektywnego i selektywnego przebiegu oraz odpowiednich właściwości jakościowych żywic rezolowych. Warto podkreślić, że uzyskane wyniki badań opublikowano w renomowanym czasopiśmie PLOS ONE, gdzie Doktorantka jest pierwszym autorem oraz w czasopiśmie Przemysł Chemiczny (3 artykuły), co jest istotne biorąc pod uwagę praktyczny wymiar podjętej tematyki.

W rozdziale 6 pt. „Część eksperymentalna” Autorka szczegółowo opisuje stosowane na potrzeby badań odczynniki, metodyki prowadzenia syntez, techniki i metody analityczne. Nie mam zastrzeżeń do tego fragmentu dysertacji, szczególnie, że większość wyników pracy została opublikowana, o czym wyżej wspominałam. Z kolei w rozdziale 7 pt. „Podsumowanie” Doktorantka w jasny i „inżynierski” sposób wykazała, że podjęte trudne cele badawcze zostały zrealizowane. Całość kończy lista bibliograficzna obejmująca 179 pozycji publikowanych w szerokim okresie, począwszy od 1872 roku, od którego datuje się pierwsze prace dotyczące reakcji fenolu z formaldehydem, po najnowsze, co z kolei świadczy o stałej aktualności tej tematyki. Dobór cytowanej literatury świadczy o doskonałej orientacji Autorki w reprezentowanej dziedzinie wiedzy.

Za zakończenie recenzji chciałabym powiedzieć, że po przeczytaniu pracy czuję pewien niedosyt, wynikający z moich zainteresowań naukowych, którymi są nauki techniczne (technologia chemiczna czy wg. nowej nomenklatury inżynieria chemiczna). Mianowicie, w dysertacji Autorka podkreśla egzotermiczność niektórych reakcji zachodzących w procesie. Z opisu metodyki prowadzenia syntezy wynika, że skrupulatnie mierzyła temperaturę mieszanin

reakcyjnych za pomocą termopary. Co więcej, na str. 6 słusznie zauważa, że efekty energetyczne obserwowane podczas syntezy żywic rezolowych mają niebagatelne znaczenie dla kontroli i bezpieczeństwa procesu technologicznego. Jednakże w pracy nie podjęto choćby w niewielkim stopniu przedstawienia tej kwestii – dlaczego?

Z obowiązku recenzenta muszę także podkreślić, że praca jest napisana w sposób zwarty i przejrzysty poprawnym tekstem, który czyta się z przyjemnością. Pewną uwagą techniczną mogą być tu pojawiające się literówki oraz brak ujednolicenia sposobu przedstawienia wyników badań w rozdziale 5.6 pt. „Badania kinetyczne” – mam tu na myśli nieco mylące dla czytelnika sformułowania „Doświadczenie nr...”, które zdają się odsyłać do wcześniejszych wyników prezentowanych w tabelach (analogicznie jak w Tabeli 9), jednak tak nie jest. Ponadto, przy przedstawianiu wyników w Tabelach 7, 9 czy 36 warto dodać legendę, która zawierałaby najważniejsze informacje, dotyczące prezentowanych doświadczeń (tj. skala procesu, warunki, zakresy oczekiwanych wartości), co znacząco ułatwiłoby analizę wyników bez przeszukiwania pracy. Ponadto, zauważyłam, że Doktorantka definiuje wzajemne ilości substratów fenolu i formaldehydu w postaci stosunku molowego jako $\text{PhOH} : \text{CH}_2\text{O} = (1,0 : 1,0 \div 1,3)$ (str. 5) czy w postaci wartości: „1,0 : 2,0; 1,0 : 2,5 i 1,0 : 3,0” (str. 37). Tymczasem określając fenol jako substrat kluczowy i stosunek molowy jako X, nadmiar formaldehydu można przedstawić prościej jako $X_{\text{PhOH} / \text{CH}_2\text{O}}$ i jednocyfrowo: 2,0, 2,5 czy 3,0. Oczywiście, te uwagi natury technicznej nie umniejszają wysokiej wartości merytorycznej pracy.

Konkludując stwierdzam, że moja ocena badań naukowych przeprowadzonych w ramach przewodu doktorskiego mgr inż. Magdaleny Cygan jest zdecydowanie pozytywna. Doktorantka podjęła aktualną tematykę badawczą, posiada szeroką wiedzę w dziedzinie syntezy żywic rezolowych, wykazała wysokie kompetencje i umiejętności w prowadzeniu kompleksowych i interdyscyplinarnych badań naukowych, posiadających nie tylko wymiar badań podstawowych ale także, w bardzo istotne, aplikacyjnych i wdrożeniowych. Przedstawione wyniki badań własnych uważam za bardzo wartościowe, ciekawe i wnoszące istotny wkład do nauki i, co słusznie podkreśla Autorka, także do przemysłu. Co więcej, poza wspomnianymi wcześniej publikacjami w czasopiśmie PLOS ONE (1 artykuł) i Przemysł Chemiczny (3 artykuły), Doktorantka jest współautorką 6 patentów i 2 zgłoszeń patentowych wdrożonych do praktyki przemysłowej, 2 doniesień konferencyjnych, a także współlaureatką XVIII Edycji Konkursu Polski Produkt Przyszłości (2015 r.) i dwukrotną stypendystką projektu „Stypendia doktoranckie – inwestycja w kadrę naukową województwa opolskiego” współfinansowanego ze środków Unii Europejskiej. Wobec powyższego stwierdzam, że praca doktorska Pani mgr inż. Magdaleny Cygan spełnia zwyczajowe oraz ustawowe wymagania stawiane rozprawom doktorskim i rekomenduję dopuszczenie Pani mgr inż. Magdaleny Cygan do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

*Magdalena
Urbaś*

