

Dr hab. inż. Piotr Kurcok, prof. CMPW PAN
Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych
Polskiej Akademii Nauk
Zabrze

**Ocena pracy doktorskiej
mgr inż. Magdaleny Cygan**

**pt.: "OTRZYMYWANIE ŻYWIC REZOLOWYCH Z UDZIAŁEM KATALIZATORÓW AMINOWYCH:
KINETYKA REAKCJI ORAZ MODELOWANIE WŁAŚCIWOŚCI PRODUKTÓW"**

**Promotor: prof. dr hab. inż. Stanisław Krompiec
Promotor pomocniczy: dr inż. Mariusz Szemień**

Podstawą formalną opracowania niniejszej recenzji jest uchwała Rady Instytutu Chemii Uniwersytetu Śląskiego z dnia 14.05.2019 oraz pismo Dyrektora Instytutu Chemii UŚ, Pana prof. dr. hab. Stanisława Kucharskiego (pismo z dnia 11.06.2019r.). Po wstępnej analizie treści rozprawy przesłanej mi przez Pana Dyrektora stwierdzam, że jej tematyka jest zgodna z moimi zainteresowaniami naukowymi, co pozwala mi podjąć się opracowania recenzji merytorycznej tej rozprawy. Jednocześnie oświadczam, że nie prowadziłem i nie prowadzę z Doktorantem żadnych wspólnych badań naukowych oraz, że nie jesteśmy wspólnie autorami jakiegokolwiek publikacji naukowej.

Przedmiotem przedłożonej do recenzji pracy były żywice fenolowo-formaldehadowe, a w zasadzie żywice rezolowe należące do grupy termoutwardzalnych kondensacyjnych tworzyw sztucznych, otrzymywanych w reakcji fenolu z formaldehydem w obecności katalizatorów

Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych jest instytutem Polskiej Akademii Nauk

zasadowych. Historycznie mogło by się wydawać, że znaczenie tworzyw fenolowo-formaldehydowych, będących na rynku już od stu lat, powinno znacznie spadać jednakże ich doskonałe właściwości fizykochemiczne powodują iż są one ciągle ważnym elementem chemii i technologii polimerów. Żywice fenolowo-formaldehdowe znajdują powszechne zastosowanie co znajduje odzwierciedlenie w poziomie ich produkcji (prognozowane ok. 4mln ton w 2019r.). Jednocześnie dąży się do tego by wytwarzane żywice rezolowe charakteryzowały się możliwie najniższą zawartością nieprzereagowanego rakotwórczego formaldehydu oraz silnie toksycznego fenolu i jego hydroksymetylowych pochodnych. Użycie w syntezie żywic rezolowych dotychczas niestosowanych katalizatorów może w przypadku niektórych z nich pozwolić na uzyskanie produktów o istotnie obniżonej zawartości niepożądanych składników przy zachowaniu wymaganych właściwościach aplikacyjnych, a tym samym przyczynić się do ograniczenia emisji substancji szkodliwych do otoczenia. Takie badania są prowadzone w wielu ośrodkach naukowych. Zatem **przedstawiona do recenzji praca** Pani mgr inż. Magdaleny Cygan, pt. „Otrzymywanie żywic rezolowych z udziałem katalizatorów aminowych: kinetyka reakcji oraz modelowanie właściwości produktów" **doskonale wpisuje się w aktualne trendy badań dotyczących syntezy tego typu żywic i jest istotna zarówno ze względów naukowych jak i aplikacyjnych.**

Recenzowana praca składa się z następujących rozdziałów: *Wstęp* (jedna strona), *Uzasadnienie wyboru tematyki badań* (jedna strona), *Cel pracy* (trzy strony), *Część literaturowa* (trzydzieści osiem stron), *Część badawcza* (sto czternaście stron), *Część eksperymentalna* (jedenaście stron), *Podsumowanie* (pięć stron), *Dorobek naukowy* (trzy strony) oraz *Bibliografia* obejmująca sto siedemdziesiąt dziewięć pozycji literaturowych. Wymienione rozdziały poprzedzone są *Wykazem skrótów i oznaczeń* natomiast brak streszczeń pracy. W sumie doktorat liczy 187 stron i zamieszczono w nim 63 tabele, 27 rysunków oraz 77 wykresów. Rozpatrując udział poszczególnych rozdziałów w całej dysertacji można zauważyć dużą objętość *Części badawczej* jednak zawiera ona, jak przedstawiłem powyżej, wiele wykresów, tabel i rysunków, których bez szkody dla samej dysertacji nie można przenieść do suplementu. Należy jednak stwierdzić, że **układ treści rozprawy jest prawidłowy i typowy dla rozpraw doktorskich z dziedziny chemii.**

Odnosząc się do poszczególnych części pracy stwierdzam co następuje:

We **Wstępie** Doktorantka krótko omówiła właściwości żywic fenolowo-formaldehydowych oraz omówiła tendencje wzrostowe produkcji tych żywic w kraju. Następnie w **Uzasadnieniu wyboru tematyki badań** przedstawiła wymogi stawiane tym żywicom, w tym parametry, które są niezbędne by te termoutwardzalne żywice mogły być uznane za nietoksyczne uzasadniając celowość wyboru tematyki badań. Dodatkowo umotywowwała je potrzebami macierzystej firmy, która planuje uruchomienie produkcji żywic rezolowych w oparciu o własne rozwiązania.

W rozdziale **Cel pracy** Doktorantka **sformułowała w sposób jasny i w pełni zrozumiały cel zasadniczy podjętych badań** jaki sobie postawiła oraz omówiła krótko cele szczegółowe, których osiągnięcie miało doprowadzić do osiągnięcia założonego celu zasadniczego.

W **Części literaturowej** Autorka najpierw omówiła surowce oraz katalizatory stosowane do produkcji żywic fenolowo-formaldehydowych, a następnie przedstawiła rys historyczny, właściwości oraz produkcję i kierunki zastosowań fenoplastów. W kolejnej części krytycznie omówiła

otrzymywanie i podział żywic fenolowo-formaldehydowych, żywice rezolowe a także przedyskutowała proponowane mechanizmy i kinetykę reakcji ich otrzymywania. Sporo uwagi Doktorantka poświęciła w tej części metodom planowania eksperymentu omawiając zarówno rodzaje planów eksperymentu jak i etapy badań doświadczalnych.

Część badawcza, to kolejny rozdział dysertacji, w którym Autorka konsekwentnie, podrozdział po podrozdziale prowadzi do zaplanowanego celu. Po krótkim zasygnalizowaniu z jakich technik i metod analitycznych będzie korzystała w planowanych badaniach przeszła do omówienia wyników badań wstępnych, których celem było wytypowanie spośród wybranych amin podstawowego katalizatora oraz zakresu zmienności parametrów syntez stosowanych w dalszych badaniach. Badania przedstawione w tym podrozdziale wykazały, iż uzyskane w temperaturze 85°C produkty, oprócz znaczących różnic w składzie chemicznym, charakteryzowały się zróżnicowanymi właściwościami. Niską zawartość formaldehydu (ok. 0,1%) w otrzymanych żywicach uzyskano jedynie w przypadku zastosowania jako katalizatora trietyloaminy, jednakże w takiej żywicy zawartość fenolu i jego hydroksymetylowych pochodnych kształtowała się na zbyt wysokim poziomie.

Następnie Autorka przystąpiła do przeprowadzenia badań z użyciem jako katalizatora trietyloaminy tj. aminy, która pozwoliła na uzyskanie produktu o niskiej zawartości formaldehydu. Syntezy prowadzone były wg matematycznego planu doświadczeń dwuczynnikowego na trzech poziomach 3^2 (plan statyczny, zdeterminowany, kompletny z dwoma powtórkami w punkcie centralnym) wygenerowanego przy pomocy programu Statgraphics™. Do badań jako zmienne niezależne wytypowała temperaturę procesu (w zakresie 70-80°C) i ilość katalizatora – trietyloaminy w zakresie 0,03-0,06 mol/mol fenolu. Jako funkcje odpowiedzi tj. zmienne zależne, wybrała stężenia w produkcie końcowym substratów oraz 2- i 4-hydroksymetylofenolu oraz sumy wszystkich fenoli jak również istotne dla żywicy rezolowej właściwości fizykochemiczne tj. lepkość, czas żelowania i zawartość substancji nietlotnych. Uzyskane przez Doktorantkę w tym fragmencie badań wyniki wykazały, iż w badanym zakresie temperatury i stężenia aminy uzyskanie produktu o założonej niskiej zawartości tych składników nie jest możliwe przy zastosowaniu jako katalizatora tylko trietyloaminy. Ponadto mając na uwadze właściwości fizykochemiczne uzyskiwanych produktów, na podstawie uzyskanych wyników do kolejnego etapu badań tj. syntez z udziałem katalizatorów aminowych wytypowała warunki prowadzenia syntez (ilość katalizatora - 0,03 mol/mol fenolu oraz temperatura = 75°C). W ramach tego kolejnego etapu badań Autorka przeprowadziła serię syntez żywic rezolowych z udziałem katalizatorów klasycznych tj. NaOH i NH₃ oraz wytypowanych katalizatorów aminowych w warunkach wybranych w poprzednim etapie. Do badań wytypowano aminy różniące się ilością grup aminowych i ich rzędowością, długością łańcucha węglowego oraz izomerią strukturalną. Istotnym kryterium wyboru amin, ze względu na aspekt praktyczny pracy, była również ich cena i dostępność. Analiza składu i właściwości fizykochemicznych otrzymanych w tych badaniach produktów wykazała, że w przyjętych warunkach i przy zastosowaniu wyłącznie jednego spośród badanych katalizatorów aminowych, nie jest możliwe uzyskanie produktu spełniającego wymagania aplikacyjnie i charakteryzującego się jednocześnie niską zawartością formaldehydu, fenolu i hydroksymetylofenoli. Dlatego w kolejnej części pracy Doktorantka przeprowadziła badania nad syntezą rezoli z udziałem układów katalitycznych składających się z bazowego katalizatora aminowego tj. trietyloaminy oraz kokatalizatora będącego inną aminą w ilości (0,03 mol + 0,005 mol)/mol fenolu. Przy wyborze katalizatorów aminowych wchodzących w skład układów katalitycznych Autorka kierowała się wynikami uzyskanymi w poprzednim etapie badań a przede wszystkim niską zawartością fenolu i hydroksymetylofenoli w produktach uzyskanych z ich udziałem. Doktorantka

wykazała, że żywice uzyskane w obecności zaproponowanych w niniejszej pracy układów katalitycznych (niestosowanych dotychczas w tego typu syntezie), w każdym przypadku charakteryzowały się niższą zawartością nieprzereagowanego formaldehydu w stosunku do produktów otrzymanych z udziałem wyłącznie odpowiednich katalizatorów aminowych w ilości 0,03 mol/mol fenolu. W przypadku syntez z udziałem dwóch układów katalitycznych tj. trietyloamina + dietylenotriamina i trietyloamina + trietylenotetraamina **Doktorantka uzyskała żywice rezolowe o wymaganych właściwościach aplikacyjnych i równocześnie niskiej zawartości formaldehydu (<0,1%) oraz fenolu (<10%) i jego pochodnych hydroksymetylowych (<20%) a zatem, zrealizowała zasadniczy cel pracy.**

Następnym etapem rozprawy były badania kinetyczne, które wykazały, że przyjęty w pracy uproszczony sposób wyliczeń stałych szybkości z dużą dokładnością opisuje kinetykę reakcji syntezy żywic w obecności katalizatorów aminowych i układów katalitycznych. Pozwoliło to na wyznaczenie stałych szybkości reakcji dla wszystkich badanych katalizatorów i układów katalitycznych. Badając układy katalityczne mgr inż. Cygan w większości przypadków zaobserwowała efekt synergiczny w działaniu katalitycznym amin użytych do utworzenia układu katalitycznego. Jedynie w trzech przypadkach stwierdziła efekt antagonistyczny. Ponadto Doktorantka na podstawie danych eksperymentalnych wyznaczyła również współczynniki ogólnego równania opisującego ubytki stężeń fenolu oraz formaldehydu w funkcji czasu dla syntez biegnących z udziałem katalizatorów aminowych oraz dwuskładnikowych układów katalitycznych. Dodatkowo określiła również przebiegi zmian stężeń poszczególnych hydroksymetylofenoli w czasie syntez z udziałem badanych katalizatorów jedno- i dwuskładnikowych.

Układ tej części pracy również nie budzi zastrzeżeń.

Część eksperymentalna pracy jest napisana w zasadzie poprawnie. Procedury opisujące sposób przeprowadzenia poszczególnych syntez jak i prowadzenia badań kinetycznych są jasne oraz precyzyjne, pozwalające średnio doświadczonemu chemikowi powtórzyć przeprowadzone badania. Również właściwy jest dobór użytych technik analitycznych do prawidłowej charakterystyki otrzymanych produktów.

Jak już wspominałem, układ tej części pracy jest w poprawny, jednak wydaje się, że *pochodzenie i czystość użytych odczynników (również metody ich oczyszczania jeśli były stosowane) powinny być przypisane każdemu istotnemu odczynnikowi oddzielnie.*

W części **Podsumowanie** Autorka skonkludowała, że cel planowanych badań tj. opracowanie warunków syntezy żywicy rezolowej o zawartości formaldehydu poniżej 0,1%, fenolu (poniżej 10%) i hydroksymetylofenoli (poniżej 20%) z użyciem katalizatorów aminowych a w zasadzie układów katalitycznych zawierających trietyloaminę i inną aminę jako kokatalizator został osiągnięty, gdyż znaleziono dwa układy które na to pozwalają. Ponadto Doktorantka przedstawiła szereg wniosków wynikających z przeprowadzonych badań.

Bibliografia zawiera cytowania zarówno artykułów naukowych, opracowań książkowych i stron internetowych zarówno historycznych (co jest spowodowane faktem iż termoutwardzalne żywice fenolowo-formaldehdowe istnieją na rynku już od stu lat) jak i aktualnych, z ostatnich lat.

Cytując strony internetowe należało by jednak podać datę dostępu.

Uwagi do dysertacji: W zasadzie praca przygotowana jest poprawnie i nie mam uwag merytorycznych jednak jak we wszystkich tego typu pracach istnieje pewna ilość błędów edycyjnych o których należą wspomnieć. I tak:

- W Wykazie skrótów i oznaczeń Autorka używa skrótów: dla reakcji eliminacji jednocząsteczkowej ze skonjugowaną zasadą oznaczenie E1cb i SN₂ dla substytucji nukleofilowej dwucząsteczkowej. O ile skrót E1cb jest do zaakceptowania gdyż pomimo iż zwykle używa się E1cB to jednak można znaleźć w literaturze naukowej skrót jak proponuje Autorka, to zapis stosowany w dysertacji dla substytucji nukleofilowej dwucząsteczkowej (SN₂) jest zdecydowanie niewłaściwy – powinno się używać ogólnie przyjętego oznaczenia S_N2.
- s. 19, ostatni akapit: Autorka pisząc o rezolach stwierdza: ...”Pod wpływem ogrzewania przechodzą one w produkty o wyższym stopniu kondensacji i częściowo usieciowane tj. rezitole. Konsekwencją wzrostu masy cząsteczkowej i lepkości żywic jest spadek ich rozpuszczalności.” Wydaje się, że to wzrost lepkości jest konsekwencją wzrostu masy molowej (zgodnie z zaleceniami IUPAC powinno używać się określenia masa molowa a nie masa cząsteczkowa) i stopnia usieciowania a spadek rozpuszczalności związany jest głównie ze stopniem usieciowania.
- s. 21: Doktorantka stwierdza, że: „...powstają oligomery zawierające większą ilość pierścieni aromatycznych połączonych głównie mostkami metylenowymi a w mniejszej ilości mostkami dimetylenoeterowymi (-CH₂OCH₂O-).” Mostki dimetylenoeterowe opisuje ugrupowanie (-CH₂OCH₂-).
- s. 164: czy aminy używane jako (ko)katalizatory były oczyszczane czy używane w stanie jak dostarczono przez producenta?
- s. 168: Autorka prezentuje na rysunku 23 gradient stężenia eluentu i było by wskazane by podać od którego z składników, metanolu czy wody rozpoczęto analizę. Ponadto, chromatogramy przedstawione na rysunkach 23 i 27 to ten sam chromatogram. Zamiast pokazywać go drugi raz wystarczyło na s. 170 odnieść się do rysunku 23.

Podsumowując należy zwrócić uwagę, że w pracy połączono badania podstawowe z badaniami stosowanymi, których wyniki znalazły już zastosowanie w praktyce przemysłowej, mianowicie wyniki badań kinetycznych wykorzystane zostały przez inżynierów (na etapie tworzenia bilansów ciepła i założeń dla konstrukcji reaktorów i układów chłodzących) podczas projektowania powstającej instalacji żywic rezolowych w firmie PfeidererSilekol sp. z o. o. Wiedza ta również, ze względu na efekty energetyczne obserwowane podczas syntezy żywic rezolowych, ma niebagatelne znaczenie dla względów bezpieczeństwa procesu.

Reasumując, uważam, że przedstawiona do recenzji **praca zawiera bardzo cenny materiał doświadczalny dotyczący możliwości zastosowania wybranych amin jako katalizatorów lub składników układów katalitycznych pozwalających na otrzymanie nietoksycznych żywic rezolowych o pożądanym właściwościach fizykochemicznych i wnosi istotny wkład w rozwój nauk chemicznych.** Znaczna część wyników badań została już zweryfikowana zarówno przez środowisko naukowe, jako że stanowią one, jak dotychczas, przedmiot 4 publikacji, które ukazały się w czasopismach naukowych, oraz 2 posterów prezentowanych na zjazdach PTChem. Ponadto **wyniki badań kinetycznych zostały już wykorzystane przez projektantów podczas projektowania powstającej instalacji żywic rezolowych w firmie PfeidererSilekol sp. z o. o.** Przeglądając dorobek technologiczny mgr inż. Magdaleny Cygan należy stwierdzić, że jest on znaczny. Doktorantka jest współautorką 2 zgłoszeń patentowych, 6 uzyskanych patentów oraz 21 wdrożeń do praktyki

przemysłowej. Autorka wykazała się znaczną wiedzą w dziedzinie chemii i syntezy polimerów. Poznała i z sukcesem stosowała techniki badawcze niezbędne w realizacji zaplanowanych badań.

Na podstawie szczegółowej analizy przedłożonej mi do recenzji rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Magdaleny Cygan stwierdzam, że przedstawiona do recenzji praca w pełni spełnia wymagania stawiane pracom doktorskim w Ustawie „O stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki” z dnia 14 marca 2003 roku z późniejszymi zmianami i zwracam się do Wysokiej Rady Instytutu Chemii Uniwersytetu Śląskiego o dopuszczenie mgr inż. Magdaleny Cygan do dalszych części przewodu doktorskiego.



Piotr Kurcok

Gliwice 27 sierpnia 2019r.