



Wydział Chemiczny
Katedra Fizykochemii i Technologii Polimerów
dr hab. inż.
Katarzyna Jaszcz
Profesor Politechniki Śląskiej

Gliwice, 2020.07.31

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Andrzeja Dzieni
zatytułowanej „Kinetyka polimeryzacji z otwarciem pierścienia laktonowego
i epoksydowego w różnych warunkach termodynamicznych”**

Przedłożona do recenzji praca doktorska Pana mgr inż. Andrzeja Dzieni pt. „**Kinetyka polimeryzacji z otwarciem pierścienia laktonowego i epoksydowego w różnych warunkach termodynamicznych**”, przygotowana została pod kierunkiem dr hab. Mirosława Chorążewskiego w Instytucie Chemii Uniwersytetu Śląskiego. Praca ta dotyczy badań nad reakcjami polimeryzacji prowadzonymi w warunkach wysokiego ciśnienia, które to badania prowadzone są od wielu lat w tej jednostce. Wykorzystanie wysokiego ciśnienia jako metody aktywacji układu niewątpliwie stanowi alternatywę dla reakcji aktywowanych chemicznie z udziałem katalizatorów. Jest to rozwiązanie pozwalające na eliminację często drogich i toksycznych substancji o działaniu katalitycznym, które niewątpliwie wpisuje się doskonale w działania proekologiczne, zgodne z zasadami „zielonej chemii”. Badania nad kinetyką reakcji polimeryzacji z otwarciem pierścienia prowadzonych w warunkach wysokiego ciśnienia, będące przedmiotem pracy doktorskiej Pana mgr inż. Andrzeja Dzieni są więc niewątpliwie badaniami o dużym potencjale zarówno naukowym, jak i aplikacyjnym.

Omówienie układu pracy

Rozprawa doktorska Pana mgr inż. Andrzeja Dzieni ma formę zbioru trzech artykułów opublikowanych w czasopismach naukowych o bardzo wysokiej randze, oraz jednego patentu. Jeden artykuł opublikowany został w 2017 roku w czasopiśmie *Green Chemistry* (IF=8,586), w tym samym czasie dokonano zgłoszenia patentowego. Kolejne dwa artykuły ukazały się w 2019 roku

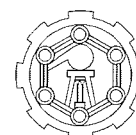
Politechnika Śląska
Wydział Chemiczny
Katedra Fizykochemii i Technologii Polimerów

ul. M. Strzody 9, 44-100 Gliwice
+48 32 237 17 04
katarzyna.jaszcz@polsl.pl

NIP 631 020 07 36
ING Bank Śląski S.A. o/Gliwice 60 1050 1230 1000 0002 0211 3056



75
75 lat
POLITECHNIKI
ŚLĄSKIEJ



w czasopiśmie: *Polymer Chemistry* (IF=4,76) i *Polymers* (IF=3,771). Oprócz wymienionych artykułów, przedstawiona do oceny praca zawiera streszczenie w języku polskim i angielskim, krótkie szesnastostronicowe wprowadzenie, które stanowi opis uzasadniający podjęcie tematyki badawczej. We wprowadzeniu autor zawarł podstawowe informacje dotyczące wykorzystania wysokiego ciśnienia w reakcjach polimeryzacji, opisał podstawowe metody polimeryzacji łańcuchowej, prowadzące do uzyskania kontroli w procesach rodnikowych i procesach przebiegających z otwarciem pierścienia, przedstawił stan nauki w przedmiocie polimeryzacji ϵ -kaprolaktonu oraz bardzo skrótowo nakreślił podstawy dotyczące utwardzania żywic epoksydowych. Kolejny rozdział stanowi omówienie wyników badań wraz z ich dyskusją, w którym przedstawione zostały najważniejsze rezultaty pracy, zawarte również w poszczególnych publikacjach wchodzących w skład cyklu. Omówienie wyników kończy podsumowanie, w którym Autor nakreśla perspektywy związane z uzyskanymi wynikami i podjętą tematyką badawczą. Spis cytowanej literatury zawiera 99 pozycji.

Omówienie zawartości merytorycznej

Przedmiotem rozprawy doktorskiej Pana mgr inż. Andrzeja Dzieni, było badanie kinetyki reakcji polimeryzacji monomerów cyklicznych (laktonów i epoksydów), przebiegających z otwarciem pierścienia w warunkach aktywacji opartej na wykorzystaniu wysokiego ciśnienia. Głównym obiektem zainteresowań Doktoranta stał się ϵ -kaprolakton, cykliczny ester, wykorzystywany do otrzymania polikaprolaktonu, poliestru ulegającego procesom degradacji hydrolitycznej i enzymatycznej w warunkach środowiskowych i w żywym organizmie. Zagadnieniom polimeryzacji ϵ -kaprolaktonu poświęcone są dwie spośród tworzących cykl publikacji oraz opracowanie patentowe. W pracach tych przedstawione zostały wyniki badań nad zastosowaniem wysokiego ciśnienia i wody jako inicjatora polimeryzacji, oraz nad zastosowaniem tzw. aktywacji wieloczynnikowej polegającej na synergistycznym działaniu katalizatora organicznego, wody i wysokiego ciśnienia.



Politechnika
Śląska

Wydział Chemiczny
Katedra Fizykochemii i Technologii Polimerów

dr hab. inż.

Katarzyna Jaszcz

Profesor Politechniki Śląskiej

Przeprowadzone badania pozwoliły na opracowanie metody otrzymywania dobrze zdefiniowanych poliestrów o dużej czystości, dzięki wyeliminowaniu katalizatorów organicznych i rozpuszczalników (polimeryzację prowadzono w masie, z udziałem wody i wysokiego ciśnienia). Opisany i opatentowany sposób otrzymywania ϵ -kaprolaktonu, jest niewątpliwie dużym osiągnięciem aplikacyjnym Doktoranta, który jednak nie zadawała się jedynie praktyczną stroną przedsięwzięcia, ale skrupulatnie i systematycznie bada reakcję polimeryzacji w różnych warunkach ciśnienia i temperatury oraz przy różnych udziałach molowych wody, wyciągając wnioski i formułując zasady rządzące polimeryzacją przebiegającą w takich warunkach.

Kolejny cel jaki postawił sobie Doktorant i kolejny etap pracy to wykorzystanie wysokiego ciśnienia do „usprawnienia” reakcji polimeryzacji ϵ -kaprolaktonu inicjowanej wodą, ale przebiegającej z udziałem katalizatorów organicznych. Do badań wybrano dwa różne katalizatory, oparte na amidynie lub guanidynie. Przeprowadzono kompleksowe badania reakcji przebiegającej w układzie woda-katalizator w różnych warunkach ciśnienia i temperatury, zmieniając także stosunki molowe woda/katalizator/monomer. Na podstawie przeprowadzonych badań sformułowano wiele wniosków, dotyczących katalitycznego działania TBD i DBU, wskazano układy pozwalające na dobre kontrolowanie reakcji, tak żeby otrzymywać produkty o odpowiedniej masie cząsteczkowej, niskiej dyspersyjności i małej zawartości produktów cyklicznych. Systematyczne badania i krytyczne podejście do uzyskiwanych wyników pozwoliły także Doktorantowi na postawienie hipotezy, że za obniżenie aktywności TBD i zwiększenie aktywności DBU odpowiada to samo zjawisko protonowania zachodzące z udziałem wody. Pozwoliło to na zaproponowanie nowego układu inicjująco katalitycznego, w którym za pomocą wysokiego ciśnienia uzyskuje się przesunięcie stałej równowagi w stronę formy sprotonowanej DBU.

W badaniach na polimeryzacją ϵ -kaprolaktonu wykorzystane zostały nowoczesne metody badawcze takie jak: NMR, GPC, MALDI-TOF oraz szerokopasmowa spektroskopia dielektryczna. Zastosowanie szczególnie tej ostatniej z metod, należy uznać za nowatorskie, ponieważ nie jest

Politechnika Śląska
Wydział Chemiczny
Katedra Fizykochemii i Technologii Polimerów

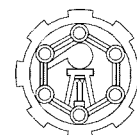
ul. M. Strzody 9, 44-100 Gliwice
+48 32 237 17 04
katarzyna.jaszcz@polsl.pl

NIP 631 020 07 36
ING Bank Śląski S.A. o/Gliwice 60 1050 1230 1000 0002 0211 3056



INTELIGENCJA W PRZEMYSŁE

75
75 lat
PÓLITECHNIKI
ŚLĄSKIEJ





Politechnika
Śląska

Wydział Chemiczny
Katedra Fizykochemii i Technologii Polimerów

dr hab. inż.
Katarzyna Jaszcz
Profesor Politechniki Śląskiej

to metoda wykorzystywana standardowo w tego typu badaniach. Uzyskane w trakcie badań zależności, niewątpliwie w znaczący sposób poszerzają wiedzę na temat polimeryzacji z otwarciem pierścienia.

Ostatnia część rozprawy doktorskiej poświęcona została reakcji grup epoksydowych z grupami aminowymi, które są wykorzystywane m. in. do utwardzania żywic epoksydowych. Jako modelowy układ do badań wybrano eter diglicydydowy dianu oraz anilinę. Dwufunkcyjność tych monomerów zapewnia powstawanie w wyniku poliaddycji naprzemiennego polimeru typu A-B-A-B. Celem prowadzonych badań było opracowanie metody prowadzenia eksperymentu i śledzenia procesu w czasie rzeczywistym, z użyciem wysokociśnieniowej tranzycjometrii skaningowej. Wykorzystanie wysokociśnieniowego kalorymetru miało na celu umożliwienie badania kinetyki reakcji z otwarciem pierścienia prowadzonej w warunkach wysokiego ciśnienia. Dane kalorymetryczne uzyskane z eksperymentu były analizowane z wykorzystaniem modelu Kamala, stosowanego powszechnie do analizowania kinetyki reakcji w procesach utwardzania. Należy podkreślić, że badania te mają znaczny potencjał poznawczy. Metoda wysokociśnieniowej tranzycjometrii skaningowej, została po raz pierwszy opisana jako możliwa do zastosowania w badaniach kinetyki polimeryzacji z otwarciem pierścienia. Stanowi to na pewno istotny element rozwoju naukowego i dając nowe narzędzie, wnosi duży wkład do dziedziny nauki zajmującej się badaniem kinetyki reakcji.

Ocena pracy

Pracę doktorską Pana mgr inż. Andrzeja Dzieni oceniam bardzo dobrze. Tematyka podjętych badań jest z całą pewnością ważna, prowadzone badania są nowatorskie a ich poziom oceniam bardzo wysoko. Wyniki będące podstawą pracy doktorskiej zostały już opublikowane w renomowanych czasopismach polimerowych oraz specjalistycznym czasopiśmie zajmującym się tematyką „zielonej chemii”. Oznacza to, że zostały one już wcześniej wnikliwie sprawdzone i ocenione, przez starannie dobrane grono recenzentów, będących specjalistami w ww.

Politechnika Śląska
Wydział Chemiczny
Katedra Fizykochemii i Technologii Polimerów

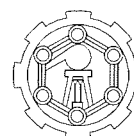
ul. M. Strzody 9, 44-100 Gliwice
+48 32 237 17 04
katarzyna.jaszcz@polsl.pl

NIP 631 020 07 36
ING Bank Śląski S.A. o/Gliwice 60 1050 1230 1000 0002 0211 3056



HR FAKTYCZNE W HESZCZPOG

75
75 lat
POLITECHNIKI
ŚLĄSKIEJ





Politechnika
Śląska

Wydział Chemiczny
Katedra Fizykochemii i Technologii Polimerów

dr hab. inż.
Katarzyna Jaszcz
Profesor Politechniki Śląskiej

dziedzinach. Dlatego uważam, że dalsza dyskusja nad wynikami przedstawionymi w pracy, jest właściwie bezzasadna. Wątpliwości nie budzi również udział doktoranta w wykonaniu badań i opracowaniu wyników, opisany jako uzupełnienie każdej z przedstawionych prac wchodzących w skład cyklu. Przedstawiony do oceny autoreferat, również został przeze mnie oceniony pozytywnie. Występujące w nim błędy edytorskie i potknięcia językowe są tak nieliczne, że nie ma potrzeby podawania ich w recenzji. Pewnym minusem pracy, wynikającym niestety z przyjętej formy (opartej na cyklu publikacji) jest brak rozwinięcia niektórych tematów związanych z wykonaną pracą i badaniami w tzw. części teoretycznej, w której na pewno znalazłoby się (gdyby przyjęta została pełna forma rozprawy) chociażby szersze wprowadzenie w tajniki szerokopasmowej spektroskopii dielektrycznej czy wysokociśnieniowej tranzycjometrii skaningowej, oraz rozwinięcie innych poruszanych w pracy problemów, które z racji formy ujęte zostały w mocno skompresowanej postaci. Ubolewam także nad faktem, że autoreferat napisany został wyłącznie w języku angielskim. W takim wypadku dosyć szeroko zakrojona część „Omówienie wyników i dyskusja” jest w zasadzie niepotrzebnym powtórzeniem treści przedstawionych w dołączonych publikacjach. Uwagi te mają jednak ogólny charakter i oczywiście w żaden sposób nie wpływają na wysoką ocenę rozprawy.

Z obowiązku recenzenta, oraz z powodu własnej ciekawości badawczej, poniżej przedstawiam kilka kwestii, które moim zdaniem wymagają dodatkowego wyjaśnienia lub rozwinięcia przez doktoranta.

Proszę o ustosunkowanie się Doktoranta do następujących problemów.

1. W badaniach prowadzonych nad polimeryzacją ϵ -kapolaktonu, opisywane jest występowanie w produktach reakcji związków cyklicznych. W publikacjach i autoreferacie Doktorant wielokrotnie odnosi się też do problemu powstawania tych związków w różnych warunkach, podając najczęściej że powstawało ich mniej niż w metodzie odniesienia. Interesuje mnie natomiast, czy prowadzone były systematyczne analizy, w jaki sposób ciśnienie wpływa na zawartość związków

Politechnika Śląska
Wydział Chemiczny
Katedra Fizykochemii i Technologii Polimerów

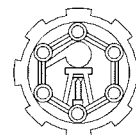
ul. M Strzody 9, 44-100 Gliwice
+48 32 237 17 04
katarzyna.jaszcz@polsl.pl

NIP 631 020 07 36
ING Bank Śląski S.A. o/Gliwice 60 1050 1230 1000 0002 0211 3056



INTELLIGENCE PERSONAL

75
75 lat
POLITECHNIKI
ŚLĄSKIEJ



cyklicznych w produkcie (jakie to były ilości) i czy ma ono jakiś wpływ na wielkość tych makrocykli. Jakie były masy cząsteczkowe tych związków cyklicznych i czy obserwowano zależność masy cząsteczkowej tych związków od warunków prowadzenia reakcji (ciśnienia, temperatury, układu katalitycznego).

2. Czy opisana metoda wysokociśnieniowej tranzycjometrii skaningowej mogłaby być zastosowana do badania kinetyki reakcji polimeryzacji z otwarciem pierścienia w innych układach niż reakcje grup epoksydowych z aminami. Czy możliwe byłoby np. wykorzystanie jej do badania kinetyki polimeryzacji ϵ -kaprolaktonu lub polimeryzacji grup epoksydowych? Pytanie to nasunęło mi się dlatego, że pomimo docenienia badań podjętych w ostatniej części pracy (i ich znaczenia w badaniu właśnie takich układów) zagadkę stanowi dla mnie cel włączenia tych badań do cyklu wchodzącego w skład prezentowanej rozprawy doktorskiej. Poliaddycja grup epoksydowych i aminowych jest jednak zupełnie różną reakcją niż polimeryzacja laktonów.

Podsumowanie

Przedstawiona do oceny praca łączy badania podstawowe z badaniami stosowanymi. W pracy pokazano, że za pomocą polimeryzacji w warunkach wysokiego ciśnienia można ominąć wiele problemów technologicznych występujących w klasycznych metodach polimeryzacji, opracowano i opatentowano metodę otrzymywania polikaprolaktonu o wysokiej czystości, przy zastosowaniu wody jako inicjatora reakcji. Zaproponowano także oryginalne rozwiązanie problemu naukowego, jakim jest zastosowanie nowej metody analizy do charakteryzowania kinetyki polimeryzacji. Dokonano rzetelnej oceny i analizy procesów zachodzących podczas prowadzenia reakcji z otwarciem pierścienia w warunkach wysokiego ciśnienia oraz produktów tych reakcji. Złożoność problemów będących przedmiotem zrealizowanej pracy doktorskiej, wymagała od Pana mgr inż. Andrzeja Dzieni zdobycia dużej wiedzy teoretycznej z zakresu nauk



Politechnika
Śląska

Wydział Chemiczny
Katedra Fizykochemii i Technologii Polimerów

dr hab. inż.
Katarzyna Jaszczyk
Profesor Politechniki Śląskiej

fizycznych i chemicznych. Doktorant wykazał się znaczną wiedzą z zakresu chemii polimerów, opanował i z sukcesem zastosował techniki badawcze niezbędne do realizacji zaplanowanych badań.

Reasumując, stwierdzam, że praca doktorska Pana mgr inż. Andrzeja Dzieni spełnia wymogi stawiane rozprawom doktorskim, określone w ustawie z dnia 14.03.2003 (z późniejszymi zmianami) „O stopniach naukowych i tytule naukowym, oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki i zwracam się do Wysokiej Rady Instytutu Chemii Uniwersytetu Śląskiego o dopuszczenie doktoranta do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Katarzyna Jaszczyk

Politechnika Śląska
Wydział Chemiczny
Katedra Fizykochemii i Technologii Polimerów

ul. M. Strzody 9, 44-100 Gliwice
+48 32 237 17 04
katarzyna.jaszczyk@polsl.pl

NIP 631 020 07 36
ING Bank Śląski S.A. o/Gliwice 60 1050 1230 1000 0002 0211 3056



HR EXCELLENCE IN RESEARCH

75
75 lat
POLITECHNIKI
ŚLĄSKIEJ





Politechnika
Śląska

Wydział Chemiczny
Katedra Fizykochemii i Technologii Polimerów

dr hab. inż.
Katarzyna Jaszczyńska
Profesor Politechniki Śląskiej

Politechnika Śląska
Wydział Chemiczny
Katedra Fizykochemii i Technologii Polimerów

ul. M. Strzody 9, 44-100 Gliwice
+48 32 237 17 04
katarzyna.jaszczyńska@polsl.pl



NIP 631 020 07 36
ING Bank Śląski S.A. o/Gliwice 60 1050 1230 1000 0002 0211 3056

75
75 lat
POLITECHNIKI
ŚLĄSKIEJ

