

Prof. dr hab. inż. Krystyna Czaja  
Katedra Technologii Chemicznej i Chemii Polimerów  
e-mail: [krystyna.czaja@uni.opole.pl](mailto:krystyna.czaja@uni.opole.pl)

Opole, grudzień 2024 r.

**OPINIA**  
**o rozprawie doktorskiej mgr inż. Justyny CHROBAK**

Niniejsza recenzja została opracowana na podstawie pisma dr hab. inż. Agaty Jakóbiak-Kolon, prof. PŚI. przewodniczącej Rady Dyscypliny Inżynieria Chemiczna Politechniki Śląskiej z dnia 16 października 2024 r. z informacją o uchwale tej Rady powierzającej mi zrecenzowanie pracy doktorskiej mgr inż. Justyny Chrobak zatytułowanej „*Układ sieciujący dla bezformaldehydowych żywic melamonowo-mocznikowych*” oraz zgodnie z umową nr UMC/4309/2024.

Przedmiotowa praca doktorska została zrealizowana pod kierunkiem prof. dr hab. inż. Anny Chrobok w ramach programu Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego pod nazwą „doktorat wdrożeniowy” i w zasadniczej części wykonana w Łukasiewicz – Instytucie Ciężkiej Syntezy Organicznej „Blachownia” przy udziale dr hab. inż. Jolanty Iłowskiej w charakterze promotora pomocniczego.

Opinię sporządziłam na podstawie dostarczonej dysertacji Doktorantki oraz przy uwzględnieniu kryteriów oceny osiągnięć osoby ubiegającej się o nadanie stopnia doktora zgodnie z art. 187 ustawy Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce z dnia 20 lipca 2018 r. z późniejszymi zmianami (Dz. U. z 2024 r. poz. 1571).

**Ocena problematyki badawczej i cel pracy**

Tematyka ocenianej rozprawy doktorskiej ma znaczenie praktyczne dla przemysłu producentów płyt drewnopochodnych, mających szerokie zastosowanie głównie w produkcji mebli. Stosowane powszechnie do ich wytwarzania spoiwa, w postaci żywic z udziałem formaldehydu, stwarzają jednak zagrożenie dla człowieka i środowiska ze względu na uwalnianie tej toksycznej substancji podczas otrzymywania, przetwarzania i użytkowania wymienionych płyt. Z tego też powodu przepisy dotyczące stosowania formaldehydu są coraz bardziej restrykcyjne, co zmusza producentów płyt do poszukiwania nowych rozwiązań eliminujących formaldehyd jako surowiec, przy założeniu, możliwie, zachowania korzystnych właściwości płyt drewnopochodnych wytwarzanych bez udziału tego reagenta. W ten nurt badań, o wyraźnie nakreślonym aspekcie aplikacyjnych, wpisuje się oceniana praca doktorska, której celem było opracowanie bezformaldehydowej żywicy aminowej wraz

z wyborem odpowiedniego do niej środka sieciującego, zwanego utwardzaczem, gwarantującego uzyskanie pożądaných właściwości płyt drewnopochodnych otrzymanych z ich udziałem.

### **Struktura i zawartość dysertacji**

Przedstawiona mi do oceny praca doktorska jest napisana w tradycyjnym układzie oraz liczy 156 stron. Główne jej części obejmują przegląd literatury dotyczący aktualnego stanu wiedzy z zakresu tematyki pracy oraz część prezentującą przebieg i wyniki badań eksperymentalnych wraz z ich dyskusją. Opiniowana dysertacja w swej treści zawiera 36 rysunków, 21 fotografii i 43 tabele, których spis znajduje się w końcowej części pracy przed wykazem dorobku Doktorantki.

Po krótkim *Wprowadzeniu* do tematyki pracy, następuje *Część teoretyczna* (39 stron), na bazie której Autorka sformułowała *Cel pracy i tezę badawczą* (rozd. III), gdzie określiła wybrane przez siebie do badań zamienniki formaldehydu oraz trzy kolejne zadania badawcze wraz celami każdego z nich i kamieniami milowymi do osiągnięcia. Potem, w rozdz. IV, zawarta jest *Część doświadczalna*. Tam na 11 stronach wyspecyfikowane są użyte w badaniach materiały i odczynniki, scharakteryzowane procedury badawcze i metody analityczne kończąc na ocenie jakości opracowanych układów w kilku kierunkach aplikacyjnych a mianowicie przy produkcji płyt drewnopochodnych, termorefleksyjnej powłoki do okuć metalowych oraz do wytwarzania mas formierskich.

Dalej Autorka zamieszcza najważniejszą część dysertacji, a mianowicie rozdział V zatytułowany *Wyniki badań i dyskusja*, w którym kolejno opisane są przeprowadzone syntezy uzupełnione tabelarycznymi zestawieniami wyników. Z kolei w rozdz. VI przedstawiona jest ocena struktury chemicznej żywicy wraz z propozycją mechanizmu jej sieciowania. W końcu, w rozdz. VII opisane są badania aplikacyjne w wymienionych wcześniej kierunkach. Część doświadczalną kończą *Podsumowanie i wnioski*, zarówno z części badawczej jak i wdrożeniowej. Całość scharakteryzowanej tu części dysertacji obejmuje 80 stron.

Ponadto, na początku dysertacji zawarty jest krótki wykaz stosowanych w pracy skrótów i nazw zwyczajowych a na jej końcu, po spisie tabel, rysunków i fotografii znajduje się *Wykaz dorobku naukowego* Doktorantki, zaś po nim umieszczone są trzy listy intencyjne firm, w których stwierdzono zainteresowanie rezultatami uzyskanymi w ramach ocenianej pracy wraz z deklaracją ich wdrożenia do praktyki przemysłowej.

Praca jest napisana dość przejrzystie i starannie pod względem językowym z nielicznymi tylko potknięciami edytorskimi.

Niestety, nie znalazłam w otrzymanej dysertacji doktorskiej streszczenia w języku angielskim zgodnie z wymaganiami określonymi w art. 187, ust. 4 przywołanej na wstępie ustawy.

### **Ocena części teoretycznej**

Część teoretyczna rozpoczyna się od charakterystyki płyt drewnopodobnych, ich rodzajów i metody wytwarzania z koncentracją na rodzaju i charakterystyce spoiw stosowanych w ich produkcji a mianowicie różnych żywic termoutwardzalnych. Autorka zwraca tu szczególną uwagę

na udział toksycznego formaldehydu w procesie wytwarzania stosowanych powszechnie żywic a w konsekwencji konieczność jego eliminacji poprzez opracowanie zamienników tego surowca oraz metod wytwarzania przedmiotowych płyt bez jego udziału.

Dalej opisane są żywice, głównie aminowe, ale też te na bazie fenoli, ligniny i tanin oraz izocyjanianów. Wspecyfikowane zostały aldehydy, zamienniki formaldehydu, kolejno glioksal, aldehyd glutarowy, furfural i jego pochodne oraz dimetoksyacetaldehyd wraz z metodami ich otrzymywania i kierunkami zastosowania. W mojej opinii zbyt mało uwagi Autorka poświęciła tu opisowi danych literaturowych dotyczących otrzymywania, w tym składu reagentów i warunków syntezy bezformaldehydowych żywic z udziałem aldehydów stosowanych później w pracy doświadczalnej.

Ostatni rozdział części teoretycznej dotyczy procesu sieciowania aminowych żywic formaldehydowych oraz otrzymanych bez udziału tego toksycznego związku. Tu też stosunkowo niewiele informacji Doktorantka poświęciła znanym substancjom sieciującym i stosowanym do utwardzania, w szczególności żywic aminowych stanowiących przedmiot realizowanej pracy. Więcej miejsca poświęciła natomiast cieczom jonowym, ich charakterystyce, metodom syntezy i kierunkom zastosowania przemysłowego a także względnie nielicznym informacjom literaturowym dotyczącym ich wykorzystania w charakterze utwardzaczy żywic aminowych oraz epoksydowych. Na końcu tej części scharakteryzowane zostały pozaformaldehydowe utwardzacze do żywic taninowych/ garbnikowych.

W scharakteryzowanej wyżej części literaturowej cytowanych jest 113 pozycji literaturowych, z których zdecydowana większość pochodzi z obecnego wieku. Bibliografia jest podawana w dość nietypowej formie przypisów u dołu strony zamiast, zazwyczaj stosownego spisu cytowanych w pracy pozycji bibliograficznych, na końcu dysertacji.

Należy też zauważyć, że informacje literaturowe dotyczące żywic bezformaldehydowych przeznaczonych dla przemysłu płyt drewnopochodnych zostały opisane w formie artykułu przeglądowego opublikowanego w czasopiśmie *Molecules*, którego Doktorantka jest pierwszym autorem.

W sumie analiza stanu wiedzy z zakresu tematyki pracy stanowi wprowadzenie i wystarczające uzasadnienie celu, kierunku oraz zakresu badań podjętych przez Doktorantkę.

### **Ocena merytoryczna rozprawy**

Celem zaplanowanych w rozprawie badań, w pierwszym zasadniczym etapie, było opracowanie składu, sposobu i warunków syntezy jednorodnych, o założonej i stabilnej lepkości żywic, głównie na bazie melaminy, ale też mocznika, bez udziału formaldehydu. W to miejsce postanowiono zastosować znane już z literatury zamienniki tego aldehydu i scharakteryzowane w części teoretycznej rozprawy, w tym glioksal, aldehyd glutarowy i dimetoksyacetaldehyd a także ich mieszaniny. W niektórych syntezach stosowano także inne dodatki np. kwasy nieorganiczne i organiczne, bezwodniki kwasowe, alkohole czy poliole. Zmieniającymi parametrami podczas syntezy poszczególnych żywic był zwykle stosunek molowy reagentów oraz warunki syntezy, w tym temperatura, czas i pH mieszaniny reakcyjnej. Spełnienie założonej jakości otrzymanych żywic (w układzie spełnia, lub nie

spełnia) dokonywano na podstawie oceny wizualnej oraz stabilności produktu po założonym czasie.

Dalej w dysertacji przedstawiono rezultaty przeprowadzonych testów syntez żywic melaminowych i melaminowo-mocznikowych z użyciem glioksalu, aldehydu glutarowego i dimetoksyacetaldehydu oraz ich mieszanin a także szeregu innych dodatków, głównie kwasów nieorganicznych przy zastosowaniu różnych udziałów reagentów i sposobu prowadzenia syntezy. Z przytoczonych tabelarycznie danych wynika, że 36 spośród stu kilkudziesięciu testowanych układów zaliczanych do dziewięciu typów żywic różniących się składem surowców i warunkami syntezy, Doktorantka zakwalifikowała jako spełniające założone parametry jakościowe. W efekcie skład i sposób otrzymywania dwóch żywic, a mianowicie bezformaldehydowej żywicy melaminowej z udziałem glioksalu oraz dimetoksyacetaldehydu i dodawanym dwuetapowo kwasem nieorganicznym a także drugiej - z użyciem glioksalu i poliolu, Autorka określiła jako zawierające elementy innowacyjne i stały się one podstawą opracowania, z jej udziałem, w sumie czterech zgłoszeń patentowych, na które patenty zostały już udzielone. Zawarte na końcu tego rozdziału podsumowanie przeprowadzonych syntez żywic bezformaldehydowych ma raczej charakter jakościowy i szkoda, że Autorka nie pokusiła się tu o dokonanie głębszej analizy wyników przeprowadzonych testów oceniając wpływ stosowanych wielu zmiennych warunków syntezy na jakość otrzymanych żywic.

W kolejnej części pracy badawczej, spośród dziewięciu rodzajów stabilnych żywic, Doktorantka wybrała nieokreślone konkretnie w pracy produkty, które poddała testom utwardzania, zwykle w takich samych warunkach tj. przy udziale 5 % utwardzacza, prowadząc test sieciowania przez 10 minut w temperaturze 120 °C. Wyniki w tabelach podawane są, podobnie jak w testach syntez, w układzie spełnia lub nie spełnia. jednak bez podania podstawy oceny pozytywnego wyniku.

W początkowej fazie przetestowanych zostało 16 różnych, typowych dla tego celu, substancji o charakterze kwasowym i zasadowym jako utwardzacze przedstawicielei żywic każdej z ośmiu wytypowanych typów. Dla sześciu z nich stosowane substancje sieciujące okazały się nieefektywne nawet przy zastosowaniu znacznie większego dodatku utwardzacza (25 i 50 %) oraz wyższej temperatury (140 i 160 °C). Pozostałe żywice, stanowiące przedmiot uzyskanych już patentów, Doktorantka zakwalifikowała jako spełniające warunki sieciowania przy użyciu większości testowanych środków sieciujących.

W kolejności Doktorantka podjęta szersze badania nad możliwością i efektywnością cieczy jonowych jako czynników sieciujących opracowane bezformaldehydowe żywice. W wymienionym charakterze testowała 36 cieczy jonowych różniących się zarówno rodzajem anionu jak i kationu oraz sześć mieszanin eutektycznych z cieczami jonowymi. Również i w tej serii badań Autorka oceniła skuteczność sieciowania jedynie dwóch, wymienionych wcześniej żywic melaminowych, stwierdzając przy tym że zastosowanie cieczy jonowych w charakterze utwardzaczy nie wpłynęło na oczekiwane przyspieszenie reakcji sieciowania żywicy.

W ostatnim rozdziale części doświadczalnej Autorka przedstawia wyniki analiz wybranej bezformaldehydowej żywicy melaminowo-glioksalowej otrzymanej przy udziale alkoholu. I tak, na podstawie pomiarów skaningowej kalorymetrii różnicowej tej żywicy, usieciowanej termicznie podczas ogrzewania, wyznaczony został zakres temperatury utwardzania i ciepło tego procesu. Dodatkowo oceniono też stabilność termiczną wymienionej żywicy oraz jej odpowiednika utwardzonego chemicznie roztworem saletrano-mocznikowym. W wyniku stwierdzono znaczne podobieństwo termicznego rozkładu porównywanych żywic, zarówno w obojętnej atmosferze azotu jak i utleniającej atmosferze powietrza, niezależnie od warunków ich utwardzania. Podobnie nie stwierdzono istotnych różnic w przebiegu termicznego rozkładu ocenianej bezformaldehydowej żywicy melaminowo-glioksalowej oraz podobnych żywic, w których odpowiednio 10, 20 i 30 % wag. glioksalu zastąpiono formaldehydem, choć stabilność termiczna w niewielkim stopniu rosła ze wzrostem udziału formaldehydu w mieszaninie surowców. Z kolei odpowiednie badania DSC wskazały, na kilkustopniowy wzrost temperatury utwardzania żywicy oraz wyraźne obniżenie ciepła utwardzania ze wzrostem zawartości formaldehydu w mieszaninie reakcyjnej.

W końcu wytypowana bezformaldehydowa żywica melaminowo-glioksalowa oraz jej odpowiedniczka usieciowana chemicznie poddane były analizie spektroskopowej w zakresie podczerwieni oraz spektroskopii Ramana dla oceny procesu sieciowania żywicy. Zaobserwowane zmiany w zarejestrowanych widmach potwierdzają przebieg reakcji sieciowania zgodnie ze znanym schematem przedstawionym na rys. 14 w części teoretycznej rozprawy odnoszący się do utwardzania żywicy mocznikowo-formaldehydowej.

Scharakteryzowane wyżej ogólnie wyniki badań termicznych i strukturalnych wybranej żywicy bezformaldehydowej stanowiły przedmiot artykułu opublikowanego w czasopiśmie *Przemysł Chemiczny* z głównym autorstwem Doktorantki.

W rozdz. VII nazwanym *Struktura chemiczna i propozycja mechanizmu sieciowania* nie znalazłam przykładów reakcji sieciowania, jak sama Autorka pisze „prowadzącej do utworzenia struktury przestrzennej”. Polimer usieciowany tworzy się bowiem w wyniku kondensacji z utworzeniem mostków między poszczególnymi makrocząsteczkami tworząc strukturę przestrzenną jak to pokazano na rys. 14 dla żywicy mocznikowo-formaldehydowej.

Kończącą część rozprawy, moim zdaniem najbardziej wartościową, stanowi rozdział VII zatytułowany *Komercjalizacja*, istotny dla realizacji doktoratu wdrożeniowego, w którym Doktorantka opisała przeprowadzone prace obejmujące ocenę możliwości aplikacyjnych opracowanej żywicy bezformaldehydowej w czterech kierunkach zastosowania, a mianowicie głównie w charakterze spoiwa przy wytwarzaniu płyt wiórowych, czy spoiwa do mas formierskich w odlewnictwie ale też do impregnacji papierów dekoracyjnych na płytach drewnopochodnych oraz jako powłoka termorefleksyjna do okuć metalowych. Prace w zakresie aplikacji otrzymanej żywicy do wymienionych zastosowań obejmowały wytworzenie zaplanowanego produktu z udziałem żywicy i jego ocenę zgodną z kierunkiem eksploatacji. Badania te były wykonane z udziałem przedstawicieli firm zainteresowanych ewentualnym wdrożeniem wyników do praktyki przemysłowej a także w ramach stażu w instytucjach naukowych. W sumie wyniki badań pokazały, że spośród przetestowanych

kierunków aplikacyjnych możliwe jest zastosowanie żywic melaminowo-glioksalowych z dodatkiem poliolu do wytwarzania płyt wiórowych oraz mieszaniny bezformaldehydowanej żywicy z piaskiem kwarcowym do wytwarzania mas rdzeniowych dla odlewnictwa.

Zagadnienia opisane w pracy doktorskiej inspirują do dyskusji, dlatego chciałabym poznać opinię Doktorantki w kilku kwestiach, a mianowicie:

- Proszę o wyjaśnienie, w jakim zakresie skład i stosowane warunki wytwarzanych żywic stanowią nowość w stosunku do dostępnej wiedzy w tym zakresie. Brak jest bowiem w części merytorycznej rozprawy jakichkolwiek komentarzy i dyskusji w odniesieniu do aktualnych danych literaturowych w przedmiocie badań. Choćby stwierdzenie w rozdz. III *Cel pracy* o wykorzystaniu w testach sieciowania „utwardzaczy powszechnie stosowanych do utwardzania aminowych żywic formaldehydowych”, nazwanych w rozdz. 2.1. utwardzaczami „klasycznymi”, o których brak informacji w części teoretycznej ograniczonej w tym zakresie praktycznie do chlorku amonu.
- Proszę o wyjaśnienie jakim kryterium kierowano się przy wyborze stosowanych w pracy różnych dodatków podczas testów syntezy żywic oraz cieczy jonowych jako utwardzaczy?
- Na jakiej podstawie stwierdzono, że „ciecze jonowe nie przyczyniają się do skrócenia czasu potrzebnego do utwardzania oraz nie przyspieszają tego czasu (nie można przyspieszyć czasu tylko przebieg reakcji!), gdy stosuje się je jako dodatek do utwardzaczy klasycznych”. Nie znalazłam w dysertacji informacji o przeprowadzonych testach w tym zakresie i ich wynikach.
- Dlaczego układy z cieczami jonowymi w charakterze utwardzaczy, mimo liczbowo dominujących testów z ich udziałem oraz – moim zdaniem – istotnej nowości w porównaniu z utwardzaczami „klasycznymi”, były pominięte w dalszych badaniach? W mojej opinii ciekawym byłoby przeprowadzanie porównawczych badań procesu sieciowania żywicy „klasycznym” utwardzaczem i wybraną cieczą jonową.
- Proszę o wyjaśnienie stwierdzenia przytoczonego na s. 100 stanowiącego jakoby wyjaśnienie istotnego obniżenia ciepła utwardzania ze wzrostem udziału dodanego formaldehydu w mieszaninie reakcyjnej a mianowicie „zmiana ciepła utwardzania związana jest z odmiennym jej mechanizmem i pośrednio wskazuje, że reaktywność maleje wraz z dodatkiem formaldehydu”.

Podsumowując stwierdzam, że mimo przytoczonych wyżej uwag i wątpliwości, w sumie pozytywnie oceniam pracę doktorką mgr inż. Justyny Chrobak. Przede wszystkim bowiem, zgodnie z założeniem, doprowadziła ona do opracowania składu i sposobu wytwarzania dwóch rodzajów żywic aminowych bez udziału formaldehydu, które wykazały zdolność aplikacyjną w produkcji płyt drewnopodobnych i mas rdzeniowych dla przemysłu odlewniczego. Z załączonych do dysertacji listów intencyjnych wynika, że dwie firmy już deklarują zainteresowanie wytwarzaniem opracowanej żywicy na skalę przemysłową a kolejna wyraziła

chęć wdrożenia ekologicznego spoiwa na bazie bezformaldehydowej żywicy do wytwarzania mas formierskich dla odlewnictwa.

### **Informacje ogólne dotyczące pracy doktorskiej i dorobku naukowego Autorki**

Jak już wyżej wspomniałam, w końcowej części dysertacji Autorka zamieściła wykaz swoich osiągnięć naukowych obejmujący współautorstwo 13 publikacji, z tego dwie z zakresu pracy doktorskiej scharakteryzowane wyżej, a ponadto 17 udzielonych już patentów, z czego cztery z zakresu pracy doktorskiej oraz dodatkowo trzy zgłoszenia patentowe oczekujące jeszcze na decyzję Urzędu Patentowego RP. Na uwagę zasługuje także aktywność konferencyjna Doktorantki, wykazała bowiem współautorstwo w sumie czterech komunikatów ustnych oraz trzech posterowych prezentujących wyniki wykonanych badań z jej udziałem. W tym z zakresu pracy doktorskiej odpowiednio trzy wystąpienia i dwa postery na konferencjach naukowych głównie w kraju. Na uwagę zasługują także dwa staże odbyte przez Doktorantkę w Szkole Głównej Gospodarstwa Wiejskiego (10 dni) a przede wszystkim miesięczny staż na Wydziale Odlewnictwa Akademii Górniczo-Hutniczej, gdzie zajmowała się wytwarzaniem mas formierskich z udziałem żywicy opracowanej w ramach opiniowanej pracy doktorskiej wraz z oceną ich właściwości. Należy też zauważyć, że w ostatnich siedmiu latach Doktorantka brała udział w charakterze wykonawcy w realizacji siedmiu projektów finansowanych ze środków zewnętrznych oraz trzech finansowanych z dotacji celowej Sieci Badawczej Łukasiewicz.

### **Podsumowanie i wnioski**

Kończąc stwierdzam, że opiniowana rozprawa doktorska mgr inż. Justyny Chrobak pt: „*Układ sieciujący dla bezformaldehydowych żywic melamonowo-mocznikowych*” świadczy o wiedzy i doświadczeniu Autorki odnośnie do tematyki dysertacji oraz dowodzi jej umiejętności wytwarzania i charakterystyki żywic, w tym głównie utwardzonych żywic aminowych i samodzielnego prowadzenia badań oraz we współpracy z innymi naukowcami i przedstawicielami przemysłu. Ostatecznie stwierdzam, że przedłożona mi do oceny rozprawa doktorska spełnia warunki określone w art. 187 ustawy Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce z dnia 20 lipca 2018 r. z późniejszymi zmianami (Dz.U. z 2024 r. poz.1571), poza brakiem streszczenia w języku angielskim, które należałoby uzupełnić. W sumie wnioskuję do Rady Dyscypliny Inżynieria Chemiczna Politechniki Śląskiej o przyjęcie opiniowanej przeze mnie pracy doktorskiej i dopuszczenie Doktorantki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

