



Poznań, dnia 08.01.2025

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Justyny Chrobak

pt. Układ sieciujący dla bezformaldehydowych żywic melaminowo-mocznikowych

Promotor: prof. dr hab. inż. Anna Chrobok

Opiekun pomocniczy: dr hab. inż. Jolanta Iłowska

Recenzja została sporządzona na podstawie pisma Pani Przewodniczącej Rady Dyscypliny Inżynieria Chemiczna Politechniki Śląskiej, dr. hab. inż. Agaty Jakóbiak-Kolon, prof. PŚ, znak RDICH.512.3.2024, z dnia 16 października 2024 r., powołującego się na uchwałę Rady Dyscypliny Inżynieria Chemiczna Politechniki Śląskiej z dnia 16 października 2024 r. w sprawie wyznaczenia recenzentów w postępowaniu w sprawie nadania stopnia doktora w dziedzinie nauk inżynieryjno-technicznych w dyscyplinie inżynieria chemiczna Pani mgr inż. Justynie Chrobak.

WSTĘP

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska *pt. Układ sieciujący dla bezformaldehydowych żywic melaminowo-mocznikowych* została wykonana pod promotorską opieką Pani prof. dr hab. inż. Anny Chrobok w Katedrze Technologii Chemicznej Organicznej i Petrochemii Wydziału Chemicznego Politechniki Śląskiej, w ramach realizacji doktoratu wdrożeniowego. Opiekunem pomocniczym była Pani dr hab. inż. Jolanta Iłowska.

Rozprawa doktorska została ukierunkowana na opracowanie nowej generacji bezformaldehydowych żywic aminowych oraz dobór kompatybilnych utwardzaczy. Podjęcie tego aktualnego i istotnego problemu technologicznego stanowi znaczący wkład w rozwój ekologicznych rozwiązań dla przemysłu materiałów drewnopochodnych.

Współczesny przemysł produkcji płyt drewnopochodnych wciąż w dużej mierze opiera się na żywicach mocznikowo-formaldehydowych, melaminowo-formaldehydowych, melaminowo-mocznikowo-formaldehydowych oraz fenolowo-formaldehydowych. Ich stosowanie wiąże się jednak z poważnymi zagrożeniami zarówno dla zdrowia człowieka, jak i dla środowiska. Szczególne zaniepokojenie budzi obecność w żywicach wolnego formaldehydu. Międzynarodowa Agencja Badań nad Rakiem (IARC), działająca w ramach Światowej Organizacji Zdrowia (WHO), w 2006 roku sklasyfikowała formaldehyd jako substancję rakotwórczą dla ludzi (grupa 1). Z tego powodu, przemysł płyt drewnopochodnych staje przed wyzwaniem, by znaleźć bezpieczne i ekologiczne alternatywy dla tradycyjnych żywic formaldehydowych. W literaturze przedmiotu wskazuje się na możliwość opracowania żywic aminowych, które nie zawierają formaldehydu, a zamiast niego można zastosować inne związki chemiczne. Potencjalnymi zamiennikami formaldehydu są m.in. glioksal, glutaraldehyd, 5-hydroksymetylofurfural, dimetoksyetanal czy inne substancje chemiczne, które mogą pełnić funkcję utwardzaczy. Wprowadzenie tych alternatywnych związków do procesów produkcji żywic umożliwia zredukowanie problemu emisji formaldehydu. Substytuty te charakteryzują się jednak zazwyczaj niższą reaktywnością w porównaniu do formaldehydu, co sprawia, że ich użycie może prowadzić do obniżenia właściwości mechanicznych i wytrzymałościowych uzyskanych płyt drewnopochodnych.

Opracowywanie nowych żywic bezformaldehydowych wymaga precyzyjnego doboru odpowiednich zamienników, które zapewnią zachowanie właściwych parametrów wytrzymałościowych materiału, przy jednoczesnym ograniczeniu emisji szkodliwych substancji. Współczesne badania koncentrują się na znalezieniu takich alternatyw, które nie tylko będą spełniały normy środowiskowe, ale również będą charakteryzowały się wysoką skutecznością w procesie produkcji. Przede wszystkim konieczne jest przeprowadzenie szczegółowych badań nad właściwościami nowych materiałów, zwłaszcza w kontekście ich trwałości. Ponadto, niezbędne są dalsze prace nad poprawą procesów syntezy alternatywnych żywic, które pozwolą na uzyskanie substancji o wysokiej stabilności, co z kolei wpłynie na jakość końcowego produktu.

Zakres pracy doktorskiej mgr inż. Justyny Chrobak doskonale wpisuje się w powyższy obszar badawczy. Zgodnie z literaturą przedmiotu recenzowana praca doktorska zawiera zarówno elementy nowości naukowej, jak i oryginalności. Efektem zaangażowania badawczego Doktorantki jest współautorstwo dwóch artykułów opublikowanych w czasopiśmie z listy JCR, takich jak *Molecules* oraz *Przemysł Chemiczny*. Ponadto, mgr Chrobak jest współtwórczynią czterech patentów (PL245497, PL245387, PL245386,

PL245496). W trakcie realizacji doktoratu Doktorantka odbyła dwa staże naukowe: w Szkole Głównej Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie, w Katedrze Technologii i Przedsiębiorczości w Przemśle Drzewnym (21.11-02.12.2022) oraz w Akademii Górniczo-Hutniczej im. Stanisława Staszica w Krakowie, na Wydziale Odlewnictwa (10.05-09.06.2023). Dodatkowo, uczestniczyła w pięciu konferencjach naukowych, gdzie prezentowała swoje wyniki w formie wystąpień ustnych i posterów, co pokazuje aktywność Doktorantki w środowisku naukowym.

Dorobek naukowy mgr inż. Justyny Chrobak obejmuje również 11 publikacji, 13 patentów oraz trzy zgłoszenia patentowe (spoza obszaru tematycznego pracy doktorskiej). Na szczególne podkreślenie zasługuje jej aktywność w projektach badawczych - od 2017 roku brała udział w realizacji 10 projektów, w tym finansowanych przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju w ramach Programu Operacyjnego Inteligentny Rozwój oraz BIOSTRATEG. Równocześnie, Doktorantka stale rozwija swoje kwalifikacje zawodowe, uczestnicząc w szkoleniach. Tak bogaty dorobek świadczy o dużym zaangażowaniu Doktorantki w pracę naukową oraz badawczo-rozwojową.

OPINIA MERYTORYCZNA

Układ rozprawy doktorskiej jest tradycyjny, obejmuje 156 stron (w tym 19 stron zawierających *Spis treści, Wykaz stosowanych skrótów i nazw zwyczajowych, Spis tabel, Spis rysunków, Spis fotografii* oraz *Wykaz dorobku naukowego*), które zostały podzielone na następujące rozdziały: *Wprowadzenie, Część teoretyczna, Cel pracy i teza badawcza, Część doświadczalna, Wyniki badań i dyskusja, Struktura chemiczna żywicy i propozycja mechanizmu sieciowania, Komercjalizacja, Podsumowanie i wnioski*. Jest to praca z zachowaniem właściwej proporcji części opisującej badania własne w stosunku do całości. Bibliografia zawiera 122 pozycje światowej literatury, w większości anglojęzyczne. Źródła literaturowe stanowią merytorycznie uzasadnioną dokumentację działań naukowo-badawczych podjętych przez Doktorantkę. Praca jest dobrze zorganizowana, podzielona na odpowiednie rozdziały, które prowadzą czytelnika przez rozważany problem w sposób jasny i zrozumiały. W części teoretycznej pracy Autorka w sposób wyczerpujący przedstawiła informacje na temat żywic aminowe formaldehydowych (synteza, opis właściwości i zastosowania). Fragment przeglądu literaturowego traktuje także o toksyczności formaldehydu. Dużo uwagi Autorka poświęciła omówieniu znanych rozwiązań z zastosowaniem zamienników formaldehydu w żywicach aminowych, a także utwardzaczy żywic, w tym cieczy jonowych.

W części badań własnych mgr inż. Justyna Chrobak opisała wykorzystanie gliksalu, glutaraldehydu i dimetoksyacetaldehydu jako zamienników formaldehydu. Kluczowym celem pierwszego etapu badań było opracowanie żywicy o jednorodnej i stabilnej strukturze, która utrzymywałaby lepkość poniżej 700 mPa·s przez co najmniej 7 dni. Doktorantka przedstawiła metody syntezy żywic bezformaldehydowych. W moim przekonaniu obszerny zakres badań został zrealizowany zgodnie z założonymi planami badawczymi. Kolejnym krokiem były testy utwardzania żywic, początkowo z użyciem standardowych utwardzaczy stosowanych do żywic aminowo-formaldehydowych. Dodatkowo przeprowadzono eksperymenty z wykorzystaniem cieczy jonowych i mieszanin eutektycznych, nawiązując do doniesień literaturowych o pozytywnym wpływie wodorosiarczanu N-metylopirolidonu na procesy utwardzania żywic melaminowo-gliksalowych.

W ramach badań przeprowadzono również szczegółową analizę termiczną, która wykazała, że utwardzanie żywicy melaminowo-gliksalowej zachodzi w temperaturze około 120°C, a obecność utwardzacza znacząco wpływa na jej stabilność termiczną i termooksydacyjną. Analizy spektroskopowe (IR i Raman) pozwoliły na identyfikację zmian w strukturze chemicznej żywicy podczas utwardzania, w tym redukcji liczby wiązań -N-H i -NH₂ oraz powstawania grup metylenowych -CH₂- i mostków eterowych -C-O-C-.

Najbardziej obiecujące układy żywic i utwardzaczy poddano testom aplikacyjnym w czterech kluczowych obszarach: produkcji płyt wiórowych, impregnacji papierów dekoracyjnych, wytwarzaniu powłok metalowych oraz produkcji mas rdzeniowych dla przemysłu odlewniczego. Ważnym elementem pracy, ze względu na jej charakter wdrożeniowy, było przygotowanie i złożenie 4 zgłoszeń patentowych obejmujących skład i sposób otrzymywania żywic aminowych bezformaldehydowych (uzyskano patenty).

Wartościowym fragmentem recenzowanej pracy doktorskiej jest ocena aplikacyjna wybranych żywic. Podjęto również kroki mające na celu komercjalizację opracowanych koncepcji technologicznych (zostały dołączone trzy listy intencyjne potwierdzające zainteresowanie produkcją opracowanej żywicy na skalę przemysłową).

Mgr inż. Justyna Chrobak podjęła się realizacji kompleksowych, wieloetapowych zadań badawczych, które zostały zaplanowane w sposób przemyślny i zaawansowany pod względem metodologicznym. Z analizy recenzowanej pracy wynika, że wszystkie działania badania zostały przeprowadzone zgodnie z obowiązującymi standardami, w sposób systematyczny i precyzyjny. Część badawcza rozprawy zawiera dokładny opis zastosowanej metodyki oraz użytych technik analitycznych. Wyniki przeprowadzonych badań świadczą

o doskonałej znajomości przez Doktorantkę przedmiotu pracy, a cel prowadzonych badań jest wyraźnie ukierunkowany na praktyczne zastosowania.

Podsumowując, można wyróżnić następujące najważniejsze osiągnięcia recenzowanej rozprawy:

1. Otrzymanie bezformaldehydowych żywic aminowych (żywic melaminowo-glioksalowych, żywic melaminowo-glioksalowo-dimetoksyacetaldehydowych syntezowanych z wykorzystaniem kwasów nieorganicznych w 2 etapie, żywic melaminowo-mocznikowo-glioksalowo-dimetoksyacetaldehydowych, żywic melaminowo-glioksalowo-dimetoksyacetaldehydowych syntezowanych dwuetapowo z udziałem kwasu azotowego(V) oraz żywic melaminowo-glioksalowych z dodatkiem alkoholi/polioli), jednorodnych, stabilnych, o lepkości poniżej 700 mPa·s, utrzymującej się przez co najmniej 7 dni.
2. Wykazanie, że przy zastosowaniu 5% wag. dodatku utwardzacza, temperatury 120°C i czasu 10 minut utwardzaniu ulegają wyłącznie żywice melaminowo-glioksalowo-dimetoksyacetaldehydowe, syntezowane dwuetapowo z wykorzystaniem kwasu azotowego(V) oraz żywice melaminowo-glioksalowe z dodatkiem alkoholu/poliolu.
3. Wykazanie, że zastosowanie żywic melaminowo-glioksalowych z dodatkiem poliolu do wytwarzania płyt wiórowych pozwala uzyskać płyty spełniające wymagania dla klasy P2 do zastosowań ogólnych.
4. Potwierdzenie, że bezformaldehydowa żywica melaminowa może zostać wykorzystania do wytwarzania mas rdzeniowych dla odlewnictwa.

Z obowiązku recenzenta pragnę zwrócić uwagę na pewne niejasności w pracy doktorskiej. Poniżej wykaz moich pytań, wobec których oczekuję ustosunkowania się przez Doktorantkę w trakcie obrony:

1. W pracy zastosowano ciecze jonowe, zarówno komercyjnie dostępne (należy podać źródło zakupu), jak i syntezowane (podano miejsca syntezy: Sieć Badawcza Łukasiewicz - Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej „Blachownia” oraz Poznański Park Naukowo-Technologiczny). Brakuje szczegółowej charakterystyki tych cieczy (np. temperatury topnienia). Należy wyjaśnić, w jaki sposób potwierdzono strukturę syntezowanych związków oraz podać ich czystość. Warto również wskazać akceptowalne wartości czystości w kontekście rozważanych zastosowań. Ponadto, w pracy zamieszczono jedynie wzory strukturalne, uzasadnionym wydaje się być podanie odpowiednich nazw nomenklaturowych badanych cieczy jonowych.

2. Czy w kontekście zdania: „*Potencjał cieczy jonowych jest prawie nieograniczony, ponieważ można je zaprojektować zgodnie z konkretnym zastosowaniem*” (str. 41), Doktorantka może zaproponować wskazówki do zaprojektowania cieczy jonowej odpowiedniej dla analizowanych rozwiązań?
3. W rozdziale 4.3 Autorka napisała, że (...) *niska prężność par oraz nielotny charakter sprawiają, że ciecze jonowe mogą być klasyfikowane jako „zielone” rozpuszczalniki*. Proszę o doprecyzowanie, czy i dlaczego ciecze jonowe możemy zaliczyć do zielonych rozpuszczalników?

Rozprawa doktorska została przygotowana poprawnie, niemniej w tekście Doktorantka nie ustrzegła się drobnych usterek redakcyjnych czy niezręczności językowych, przykładowo:

- podział tekstu na rozdziały i podrozdziały stosuje numerację wielorzędową: rozdziały (1, 2, 3), podrozdziały pierwszego stopnia (1.1, 1.2, itd.) - należy unikać pojedynczych podrozdziałów, np. 1.1 bez 1.2. (str. 13);
- uważam, że stosowanie podrozdziałów piątego stopnia (np. 3.1.1.1.1) jest nadmierne i może zaburzać przejrzystość tekstu;
- w pracach naukowych warto dbać o estetykę i czytelność, unikając pustych miejsc na stronach oraz dzielenia tabel między strony, przykładowo str. 13, 40, 61, 67, 71, 113, 116;
- należy stosować zapis °C bez spacji między liczbą a symbolem jednostki (np. 25°C), w pracy doktorskiej w większości zapis jest poprawny, jednak zdarzają się zbędne spacje (przykładowo str. 24, 26, 28, 30 itd.);
- kwas azotowy (V), kwas siarkowy (VI) – poprawny zapis kwas azotowy(V), kwas siarkowy(VI) (przykładowo str. 8, 24, 50, 63)

Wymienione nieprawidłowości nie zmieniają mojego pozytywnego odbioru recenzowanej rozprawy. Część literaturowa rozprawy jest dopracowana pod względem istotności zagadnień. Wybrany sposób prezentacji cytowanej literatury w postaci przypisów dolnych może budzić pewne wątpliwości, ponieważ uniemożliwia powtórne odniesienie się do danego źródła bez odsyłania czytelnika do przeszukiwania wcześniejszych stron (przykładowo pozycja 45, cytowana na str. 46, jest umieszczona na str. 29). Materiał badawczy był obszerny i tutaj widoczne jest duże zaangażowanie ze strony Autorki, aby przedstawić metodykę i uzyskane wyniki badań w jak najbardziej czytelny sposób. Pewne elementy być może należałoby poddać drobnej korekcie, niemniej mają one najczęściej

charakter edytorsko-językowy i nie wpływają w żaden sposób na ocenę wartości merytorycznej pracy.

Recenzowana praca doktorska wymagała od mgr inż. Justyny Chrobak nie tylko bardzo gruntownej wiedzy z zakresu technologii chemicznej, inżynierii chemicznej, inżynierii materiałowej czy materiałoznawstwa, ale i zrealizowania szeregu rutynowych analiz chemicznych i pomiarów. Chciałabym zaznaczyć, że w mojej ocenie Doktorantka zaprezentowała wysokie kompetencje i umiejętności, które umożliwiły jej trafny wybór metod badawczych oraz odpowiednich narzędzi do analizy danych, jak również czytelne przedstawienie wyników wraz z ich szczegółową analizą. Doktorantka potrafiła w sposób krytyczny ocenić swoje wyniki oraz podać ich ograniczenia, co jest dowodem na jej dojrzałość naukową. Ponadto wykazała się umiejętnością pracy w zespołach badawczych, co potwierdza jej zdolność do współpracy interdyscyplinarnej. Niezmiernie ważnym aspektem recenzowanej pracy doktorskiej pracy jest połączenie walorów poznawczych i aplikacyjnych. Założony cel został zrealizowany, otrzymano nowe żywice i zastosowano je w wybranych rozwiązaniach. Przeprowadzono pełen cykl badań – począwszy od syntezy żywicy, przez określenie właściwości, aż po opracowanie produktu końcowego wraz z oceną aplikacyjną.

WNIOSEK KOŃCOWY

W podsumowaniu stwierdzam, że recenzowana rozprawa doktorska mgr inż. Justyny Chrobak pt. *Układ sieciujący dla bezformaldehydowych żywic melaminowo-mocznikowych*, spełnia zapisy Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. (Dz.U. z 2018 r. poz. 1668 z późn. zmianami) i wnioskuję do Rady Dyscypliny Inżynieria Chemiczna Politechniki Śląskiej o dopuszczenie Pani mgr inż. Justyny Chrobak do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

