

RECENZJA**Rozprawy doktorskiej mgr inż. Marty Depty****pt.: „Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych
oraz ich modyfikacji w procesie eteryfikacji lub estryfikacji”**

Interdyscyplinarna rozprawa doktorska Marty Depty została skoncentrowana na zagadnieniach związanych z otrzymywaniem ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych. Praca była współfinansowana przez Ministerstwo Edukacji i Nauki w ramach programu „Doktorat wdrożeniowy” V edycja nr umowy Nr RJO/SWD/005-04. Praca została wykonana w Katedrze Fizykochemii I Technologii Polimerów Wydziału Chemicznego Politechniki Śląskiej w Gliwicach. Należy w tym miejscu podkreślić, że interdyscyplinarny charakter rozprawy w dużej mierze związany jest z unikatowym doświadczeniem Pani Profesor dr hab. inż. Katarzyny Jaszczyk, prof. Pol. Śl. Opiekunem pomocniczym, był dr inż. Sławomir Napiórkowski.

Recenzowana rozprawa obejmuje: Streszczenie (w języku polskim i angielskim), Część Naukową oraz Część Wdrożeniową. Część Naukowa zawiera przegląd literatury dotyczącej tematu rozprawy (żywice fenolowo-formaldehydowe oraz żywice fenolowo-furfurylowe) jak również analizę rynku żywic fenolowych, podsumowanie danych literaturowych, Cel pracy i hipotezy badawcze, Część doświadczalną, Omówienie wyników, Podsumowanie i wnioski, Bibliografię oraz wykaz wykorzystanych norm. Zostały zachowane właściwe proporcje pomiędzy przeglądem literaturowym a pozostałymi elementami rozprawy a bibliografia zawiera 125 pozycji literaturowych. Część Wdrożeniowa obejmuje natomiast dwie oferty. Przedmiotem pierwszej oferty jest sposób otrzymywania termoutwardzalnej eteryfikowanej żywicy o-krezolowo-furfuralowo-formaldehydowej, przeznaczonej do produkcji lakierów i klejów, zwłaszcza dla przemysłu lakierniczego a przedmiotem drugiej oferty jest sposób otrzymywania termoutwardzalnej estryfikowanej żywicy o-krezolowo-furfuralowo-formaldehydowej, przeznaczonej do produkcji farb i lakierów, zwłaszcza na powierzchnie metalowe lub drewniane.

Część literaturowa rozprawy zawiera wprowadzenie, charakterystykę i modyfikację żywic fenolowo-formaldehydowych, charakterystykę żywic fenolowo-furfuralowych i ich zastosowanie, informację o największych światowych producentach żywic furanowych, analizę światowego rynku żywic fenolowo-formaldehydowych oraz podsumowanie danych literaturowych. Ta część pracy napisana jest dobrze i w sposób interesujący.

Cel pracy został sformułowany poprawnie i obejmował opracowanie sposobu otrzymywania modyfikowanej żywicy rezolowej z wykorzystaniem furfuralu jako alternatywy dla eteryfikowanych i estryfikowanych żywic fenolowo-formaldehydowych. Sformułowana główna hipoteza badawcza dotyczyła całkowitego lub częściowego zastąpienia formaldehydu furfurałem (pozyskanym z odpadów rolnych) w syntezie żywic fenolowych, co pozwoli otrzymać żywice mniej szkodliwe dla człowieka i środowiska, przy jednoczesnym zachowaniu lub poprawie właściwości użytkowych w zastosowaniach lakierniczych. Hipotezy szczegółowe obejmowały:

- Toksyczność i zrównoważenie: Zastosowanie furfuralu zamiast formaldehydu obniży toksyczność żywic oraz zwiększy ich zgodność środowiskową dzięki wykorzystaniu surowca pochodzenia odpadowego i biogenicznego.
- Strukturę chemiczną: Synteza z furfurałem umożliwi otrzymanie reaktywnej żywicy typu rezolu, zawierającej wolne grupy hydroksylowe zdolne do dalszych reakcji z alkoholami i/lub kwasami tłuszczowymi.
- Modyfikacje polarności: Przereagowanie grup hydroksylowych z wybranymi alkoholami i/lub kwasami tłuszczowymi obniży polarność żywicy, co zwiększy jej rozpuszczalność w typowych rozpuszczalnikach lakierniczych oraz umożliwi zastosowanie jako spoiwo lakiernicze.
- Utwardzanie: Zmodyfikowana żywica będzie podatna na utwardzanie zarówno w podwyższonej temperaturze, jak i w temperaturze pokojowej, z zachowaniem odpowiedniej reaktywności sieciującej.
- Właściwości mechaniczne: Po utwardzeniu zmodyfikowana żywica będzie wykazywać większą elastyczność niż żywica niemodyfikowana, bez istotnego pogorszenia innych kluczowych parametrów użytkowych.

Część doświadczalna rozprawy została opracowana w sposób klasyczny i obejmowała: charakterystykę surowców, metody analitycznej kontroli procesu, syntezę żywicy o-krezolowo-furfuralowej oraz żywicy o-krezolowo-furfuralowo-formaldehydowej i jej estryfikacji wybranymi alkoholami i kwasami tłuszczowymi oraz badania właściwości powłokotwórczych. Na

podkreślenie zasługuje kompleksowe wykorzystanie w badaniach takich technik jak: wysokosprawna chromatografia cieczowa (HPLC), spektrometria mas z jonizacją metodą elektrorozpylania (ESI-MS), spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR), spektroskopia fourierowska w podczerwieni (FTIR), skaningowa kalorymetria różnicowa (DSC), chromatografia żelowa (GPC) oraz typowe metody analityczne.

Zakres pracy obejmował w szczególności: badanie wpływu katalizatorów aminowych na przebieg reakcji polikondensacji o-krezolu i furfuralu, badanie wpływu katalizatorów typu nieorganicznych soli zasadowych na przebieg reakcji polikondensacji o krezolu i furfuralu, syntezę żywicy o krezolowo furfuralowo formaldehydowej, modyfikację rezolowej żywicy o-krezolowo furfuralowo-formaldehydowej, estryfikację żywicy o-krezolowo-furfuralowo-formaldehydowej i badanie właściwości powłokotwórczych otrzymanych żywic. Omówienie wyników zakończono podsumowaniem i sformułowaniem wniosków.

Cel pracy doktorskiej, którym było opracowanie sposobu otrzymywania modyfikowanej (eteryfikowanej i/lub estryfikowanej) żywicy rezolowej na bazie furfuralu, jako alternatywy dla eteryfikowanych i estryfikowanych żywic fenolowo-formaldehydowych stosowanych w przemyśle lakierniczym został osiągnięty. Na wstępie otrzymano z o-krezolu i furfuralu żywice rezolowe, zawierające wolne grupy hydroksymetylofurfuralowe. Jakkolwiek jednoetapowa reakcja polikondensacji o-krezolu i furfuralu w obecności katalizatorów aminowych i nieorganicznych soli zasadowych nie powiodła się, to reakcja dwuetapowej kondensacji o-krezolu z furfurałem i formaldehydem umożliwiła otrzymanie żywicy typu rezolowego, zawierającą wolne grupy hydroksymetylenowe, które wykorzystano do eteryfikacji i estryfikacji. Obecność grup hydroksymetylowych w żywicy potwierdzono metodami spektroskopowymi: ESI-MS, FTIR i NMR. Interesującym było przeprowadzenie reakcji estryfikacji nienasyconymi kwasami tłuszczowymi z zastosowaniem katalizatora enzymatycznego Novozymu 435, co pozwoliło na przeprowadzenie reakcji estryfikacji żywicy kwasami tłuszczowymi z dobrą efektywnością, zarówno w niskiej temperaturze (70-75°C) i w krótkim czasie. Eteryfikowane i estryfikowane żywice o-krezolowo-furfuralowo-formaldehydowe, o najlepszych właściwościach zostały wykorzystane do otrzymania powłok polimerowych o dobrej adhezji do metalowego podłoża, dobrej elastyczności i tłoczności. Autorka stwierdziła, że otrzymane żywice miały zawartość wolnego formaldehydu < 0,1 %wag., co oznacza, że spełniają wymogi Dyrektywy CMR 6ATP z dnia 24 lipca 2012 r. dotyczącej zmniejszenia zawartości lotnych związków organicznych i mogą być dopuszczone do produkcji i wykorzystania w przemyśle. Ponadto, otrzymane żywice, nie zawierały fenolu, którego użycie również jest coraz skuteczniej

eliminowane, Na podstawie przeprowadzonych badań opracowano wstępną ofertę dotyczącą otrzymywania termoutwardzalnej eteryfikowanej żywicy o-krezolowo-furfuralowo-formaldehydowej oraz estryfikowanej żywicy o-krezolowo-furfuralowo-formaldehydowej przeznaczonych do produkcji lakierów i klejów. Oferty te, zamieszczono w części II rozprawy, zatytułowanej CZĘŚĆ WDROŻENIOWA. Prawo własności do procesu otrzymywania żywic (ET1, ET2, ET3, ET4) oraz żywic (ES1, ES2) posiada Sieć Badawcza Łukasiewicz Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej "Blachownia" w Kędzierzynie Koźlu i Politechnika Śląska Wydział Chemiczny. Obie oferty napisane są w sposób przejrzysty i poparte są listem intencyjnym spółki Prec-Odlew Sp. z o.o. ze Skawiny, dostawcy materiałów dla przemysłu odlewniczego.

Stwierdzam zatem, że Doktorantka z powodzeniem zrealizowała postawiony przed sobą cel badawczy. Uzyskała interesujące wyniki, zarówno od strony poznawczej jak również w perspektywie aplikacyjnej. Uważam, że rozprawa doktorska napisana jest dobrze, a ilość błędów redakcyjnych i nieścisłości jest niewielka i nie odbiega od średniej w tego typu pracach. Dotyczą one na przykład interpunkcji: po tytule rozprawy nie stawia się kropki, ponieważ tytuł nie jest pełnym zdaniem, a jedynie wyróżnionym elementem tekstu.

Rozprawa doktorska Pani mgr Marty Depty stanowi interesujący przykład poszukiwania efektywnych i ekologicznie akceptowalnych rozwiązań technologicznych. Na podkreślenie zasługuje również dotychczasowy dorobek naukowy Pani Marty Depty dotyczący rozprawy i obejmujący współautorstwo 4 publikacji, 1 patentu i 1 zgłoszenia patentowego oraz trzech referatów prezentowanych na konferencja naukowych. Ponadto jest współautorką 5 publikacji w czasopiśmie Przemysł Chemiczny, współtwórczynią 9 patentów, 3 wdrożeń oraz brała udział w realizacji międzynarodowych i krajowych projektów badawczych.

Oceniając pozytywnie recenzowaną rozprawę stwierdzam, że spełnia ona wymogi stawiane pracom doktorskim określone w artykule 13-tym Ustawy o stopniach i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki z dnia 14 marca 2003 r., z późniejszymi zmianami i wnoszę do Wysokiej Rady Dyscypliny Inżynieria Chemiczna Politechniki Śląskiej w Gliwicach o przyjęcie rozprawy i dopuszczenie Pani mgr Marty Depty do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Podpisano odręcznie przez autora

Zabrze, 15 grudnia 2025 roku