

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr Hanny Nosal pt. BADANIA NAD SYNTEZĄ ŻYWIC
ALKIDOWYCH Z ZASTOSOWANIEM NOWEJ, ODNAWIALNEJ BAZY
SUROWCOWEJ

(Promotor: dr hab. inż. Janusz Nowicki, prof. ICSSO
Promotor pomocniczy: dr inż. Marek Warzała)

W przedłożonej do recenzji pracy doktorskiej mgr Hanna Nosal zajęła się modyfikacją sposobu syntezy żywic alkidowych intensyfikując wykorzystanie surowców pochodzenia naturalnego, m.in. oligogliceroli oraz epoksydowanego oleju z lnianki siewnej. Wyzwanie, którego się podjęła Doktorantka, wynika z wielkotonażowej, niezbyt podatnej na innowacje, produkcji żywic alkidowych na całym świecie, prowadzonej od dziesiątków lat.

Nowością w produkcji żywic jest nadal zastępowanie substratów pochodzenia petrochemicznego i pochodzących z upraw rolnych, przez recycling surowcowy odpadów polimerowych oraz przez nowe surowce odnawialne. Na przykład, w miejsce bezwodnika ftalowego lub kwasu izoftalowego proponowano wykorzystanie kwasu tereftalowego z odpadów poli(tereftalanu etylenu), zaś nowym substratem odnawialnym jest olej z lnianki siewnej (*Camelina sativa*) zaproponowany w recenzowanej dysertacji. Oleje roślinne należą do mających przyszłość odnawialnych surowców ze względu na ich łatwą dostępność, biodegradowalność i wiele wszechstronnych zastosowań. Intensyfikowane są badania nad przemysłowymi zastosowaniami oleju lniankowego, zwłaszcza jako biopaliwa.

Co warto podkreślić, Doktorantka posłużyła się w badaniach olejem lniankowym wytłoczonym z nasion lnianki ozimej uprawianej w Wielkopolsce. Oryginalne odmiany lnianki ozimej i jarej, dostosowane do warunków klimatycznych Polski, o wyższym plonowaniu od odmian tradycyjnych, zostały wyhodowane w Uniwersytecie Przyrodniczym w Poznaniu. Olej lniankowy zawiera wyjątkowo dużo kwasów tłuszczowych omega-3 i innych walorów, dzięki czemu nadaje się jako suplement diety. Doktorantka założyła, że pozyskiwanie oleju lniankowego nie stanowi konkurencji dla produkcji żywności, co jest kluczowym warunkiem jego wykorzystania dla celów przemysłowych. Przyjęta w dysertacji tematyka wpisuje się w nurt współczesnych trendów chemicznych i technologicznych i jest ważna z punktu widzenia gospodarczego i ekologicznego, a zarazem wymaga badań nad zarówno chemizmem, jak i

nad powiększaniem skali procesu. W tym odniesieniu, praca badawcza i dysertacja mgr Hanny Nosal są głęboko uzasadnione i potrzebne.

Rozprawa doktorska mgr Hanny Nosal wykonana w Instytucie Ciężkiej Syntezy Organicznej „Blachownia” w Kędzierzynie-Koźlu, a broniąca na Wydziale Chemii Uniwersytetu Opolskiego, obejmuje 172 strony, zawiera 78 rysunków i 44 tabele oraz 138 pozycji literaturowych. Pięć z cytowanych artykułów zostało opublikowanych w latach 2016-2017, co świadczy o zgłębianiu literatury przedmiotu na bieżąco. Rozprawa ma układ klasyczny: wprowadzenie, omówienie literaturowe przedmiotu, cel i zakres pracy, część doświadczalna (zawierająca specyfikacje stosowanych surowców i materiałów, metodykę analityczną oraz opis syntez), omówienie wyników, wnioski oraz wykaz cytowanej literatury. Rozprawa zawiera również wykaz stosowanych skrótów i oznaczeń, spis rysunków i tabel, streszczenie w języku polskim i angielskim oraz dorobek naukowy Doktorantki. Pracę zamyka 15. stronicowy aneks z 18. widmami MS, ukazującymi strukturę badanych cząsteczek substratów, półproduktów i produktów syntez.

W opracowaniu literaturowym, obejmującym cztery rozdziały, zwięźle ale wyczerpująco omówiono surowce do syntezy żywic alkidowych, przebieg syntezy i sieciowania żywic alkidowych oraz wybrane kierunki ich modyfikacji. Doktorantka wykazała się szeroką znajomością zagadnień związanych z syntezą żywic alkidowych, a w rozdziałach 2.3., 2.4., 2.5.2. i 2.5.3. wyraźnie można zauważyć Jej kompetencje w przemysłowej syntezie organicznej. Pozytywnie odbieram rys historyczny dotyczący żywic alkidowych oraz oleju lniankowego w Polsce. Dla 29. książek w opisie bibliograficznym wykorzystanych źródeł nie zamieszczono zakresu stron, na których znajdują się wykorzystane informacje, co utrudnia korzystanie z nich. W omówieniu literatury przedmiotu Doktorantka nie wskazała *explicite* braków w wiedzy nt. przedmiotu dysertacji. Natomiast elementy nowości naukowej – nazwane *elementami nowatorskimi* – zamieściła w rozdziale *Cel i zakres pracy*. Są to:

- dodatek epoksydowanego oleju roślinnego na etapie syntezy żywicy,
- wykorzystanie polioliu oligoglicerolu do syntezy żywic alkidowych
- kontrola przebiegu syntezy (oznaczanie lepkości i liczby kwasowej) i stąd polepszenie właściwości użytkowych żywicy.

W części doświadczalnej pracy, po wykazie odczynników i materiałów, Doktorantka przybliżyła metodyki analityczne, obejmujące spektroskopię FTIR-ATR, GC/MS, HPLC, TG/DTG, HPLC, GPC oraz ¹H NMR. Obok analiz instrumentalnych wykonano rozległe badania chemiczne i fizykochemiczne mieszanin reakcyjnych wg norm polskich, niemieckich

lub własnych procedur. W dalszej części następuje kluczowy dla dysertacji opis metodyk syntezy żywic wraz z metodyką oczyszczania substratów olejowych. Syntezy prowadzono w reaktorze szklanym z mieszadłem o pojemności 0,5 dm³. Opis metodyk (jak i cała praca) wskazuje na niewątpliwą specjalizację Doktorantki w obszarze syntezy żywic alkidowych, w tym syntezy cząstkowych.

Zaproponowane i zastosowane metody syntezy pozwoliły uzyskać żywice o różnych właściwościach użytkowych. Wielowątkowy opis metodyk pomiarowych i nowoczesna aparatura analityczna świadczy o wysokich zdolnościach badawczych Doktorantki. Mam natomiast wątpliwości odnośnie efektywności chromatograficznego rozdzielania i oznaczania składu mieszaniny poreakcyjnej dla złożonych układów reakcyjnych występujących w dysertacji. Tym bardziej potrzebna jest ocena błędów wyników pomiarów i określenie stopnia ufności do otrzymanych rezultatów, której w dysertacji zabrakło. Efektem jest podawanie zbyt dużej i niczym nieuzasadnionej dokładności wyników, jak np. w tabeli 18. Poza tym, obszerne wyniki badań i ich interpretacja są poprawne, jakkolwiek przebieg reakcji dla substratów niedostatecznie wstępnie oczyszczonych (np. z uwagi na koszt procesu) może być odmienny i wymaga dalszych badań w większej skali.

Wykorzystanie oleju lniankowego jako nowego surowca tłuszczowego, oligomeryzacja glicerolu oraz epoksydacja oleju jako modyfikatora, opisane w trzech publikacjach:

- Artykule: H. Nosal, J. Nowicki, M. Warzała, I. Semeniuk, E. Sabura, "Synthesis and characterization of alkyd resins based on *Camelina sativa* oil, glycerol and selected epoxidized vegetable oils as functional modifiers", *Progress in Organic Coatings*, **101**, Dec. 2016, 553-568, a także
- Patencie PL 222108 B1, opublikowanym w 2015 roku, n.t. "Sposób otrzymywania żywic alkidowych", twórcy: H. Nosal, J. Nowicki, M. Warzała, J. Mosio-Mosiewski, R. Fiszer, oraz
- Patencie PL225885 B1, opublikowanym 31 maja 2017 roku n.t. "Sposoby otrzymywania żywic alkidowych", twórcy: H. Nosal, J. Nowicki, M. Warzała, J. Mosio-Mosiewski, R. Fiszer,

stanowią niewątpliwą sukces mgr Hanny Nosal. Efektem obu wynalazków były *proste, ekonomiczne i skuteczne sposoby wytwarzania żywic alkidowych schnących na powietrzu na bazie odnawialnego i taniego, ale tylko trójfunkcyjnego polioliu jakim jest glicerol*. Olej lniankowy produkuje się w Polsce w niewielkich ilościach dla celów kosmetycznych (produkcja zielarska). Po popularyzacji wykorzystania, w zastępstwie oleju lnianowego, uprawy mogłyby osiągnąć zasięg przemysłowy, głównie na nieużytkach. Tym samym obniżona by

została wysoka cena oleju, który znalazłby tym samym również większe zastosowanie do celów spożywczych. W dysertacji warto podkreślić inne osiągnięcia badawcze:

- Wykazanie, że dzięki dłuższym łańcuchom kwasów karboksylowych w oleju lnianym niż w oleju lnianym proces kondensacji może zajść w większym stopniu, rozluźniając strukturę sieciowania przez zmniejszenie przeszkód sterycznych.
- Zastosowanie oleju lnianego w postaci oczyszczonej (z fosfatydylocholino) i epoksydowanej, aby nie pozostawały wolne grupy nienasycone, podatne na utlenianie.
- Opracowanie syntezy na bazie odnawialnego i taniego, ale tylko trójfunkcyjnego polioliu jakim jest glicerol. Efekt uzyskano przez zwiększenie funkcjonalności oleju roślinnego w wyniku jego epoksydacji, stąd liczba grup (-OH) w polioliu większa od 3 nie była potrzebna.
- Wykorzystanie oligoglicerolu jako polioliu do otrzymania produktu charakteryzującego się lepszymi właściwościami użytkowymi (np. krótszym czasem sieciowania), niż żywice otrzymane z glicerolu, o jakości wystarczającej do większości zastosowań.

Doktorantka wykonała ogrom pracy systematycznie charakteryzując otrzymywane produkty (m.in. oznaczanie grup hydroksylowych, wiązań estrowych). A można by było skoncentrować się tylko na produktach o najlepszych właściwościach użytkowych zmniejszając zakres pracy analitycznej, a zarazem objętość pracy.

Każdy podrozdział *Omówienia wyników* zawiera bardzo merytoryczną dyskusję wyników, która zasługuje na szczególne wyróżnienie. Doktorantka odwołuje się tutaj do kilku własnych publikacji. Klarowne i jednoznaczne wnioski – ze wskazaniem nowości naukowej - korespondują z postawionymi zadaniami badawczymi.

Oto dodatkowe pytania, które mi się nasunęły po zapoznaniu się z całością pracy:

- Czy Doktorantka ma koncepcję wykorzystania oddzielanych fosfatydylocholin o wyjątkowo długich łańcuchach alkilowych, różniących się bardzo pod względem budowy łańcuchów węglowodorowych od fosfatydylocholino pozyskiwanej z żółtka kurzego?
- Czy można by obniżyć cenę żywicy alkidowej, modyfikowanej olejem lnianym, poprzez zastosowanie najbardziej dostępnego pod względem ceny oleju palmitynowego (np. tzw. frytury)?
- W jakim stopniu długie łańcuchy węglowodorowe w oleju lnianym wpływają korzystnie na elastyczność powłoki lakierniczej?

- Czy lnianka siewna stanowi w Polsce gatunek narażony, wobec którego stwierdzono ryzyko wymarcia w warunkach naturalnych?

Dysertacja została starannie zredagowana, zauważyłem niewiele błędów stylistycznych, gramatycznych czy maszynowych. Występują natomiast niewłaściwe lub niezręczne sformułowania jak n.p.: *roztwory koloidalne* str 7; *ciężar cząsteczkowy* - wielokrotnie, *Katalizatory tego typu wykazują jednak bardzo wąskie optimum działania...* s. 30; na osi odciętych na widmie IR na rys 25 zamiast *liczby falowe* powinno być: *liczba falowa*; w tekście na str. 7: *Najczęściej na proces rafinacji składają się następujące etapy: odśluzowanie, odkwaszanie, odbarwianie i odwadnianie.* – zamiast *...etapy...* powinno być: procesy i operacje jednostkowe. Proponowałbym uproszczenie tytułu dysertacji na: *Badania nad syntezą żywic alkidowych z zastosowaniem surowców odnawialnych - odnawialna baza* w obecnym tytule nie oddaje istoty wykonanych badań. W dysertacji nie wykazano stosowania procedury optymalizacyjnej, stąd nieuprawnione jest wielokrotne stosowanie terminu *optymalny* w opisie wyników badań. Same obroty mieszadła niewiele mówią o intensywności mieszania s. 45, 46 i inne,

Podsumowanie

Mgr Hanna Nosal włączyła się w badania stosowane nad nowymi odnawialnymi substratami do produkcji żywic alkidowych. Oprócz nowatorskich metod modyfikacji procesu syntezy żywic poprzez zastosowanie odpowiednio przekształconych chemicznie surowców, przedstawiła także analizę wpływu tych modyfikacji na chemizm procesu i jakość otrzymanych produktów. W tym odniesieniu, uznaję dysertację mgr Hanny Nosal za dojrzałą pracę naukową, która wnosi nowe wartości do podstaw chemii przemysłowej i technologii wytwarzania żywic alkidowych.

Część literaturowa dysertacji stanowi przejrzyste kompendium wiedzy na temat wieloaspektowego spojrzenia na syntezę żywic alkidowych z wykorzystaniem surowców odnawialnych i petrochemicznych. W części badawczej mgr Hanna Nosal na podstawie starannie zaplanowanych i przeprowadzonych badań dokonała wyczerpującej i oryginalnej dyskusji uzyskanych wyników. Szczególną zaletą wykonanych badań, podnoszącą ich wiarygodność, było wykorzystanie szeregu równoległych, zaawansowanych technik instrumentalnych. Tym samym Doktorantka zrealizowała postawiony sobie cel pracy oraz wykazała się umiejętnością prowadzenia samodzielnych badań naukowych. Przedstawione w pracy badania są metodologicznie poprawne, a uzyskane wyniki są ważne zarówno z

naukowego, jak i praktycznego punktu widzenia. Zasygnalizowane w recenzji uwagi krytyczne mają przede wszystkim charakter dyskusyjny i nie umniejszają wartości naukowej i praktycznej dysertacji.

Dysertacja mgr Hanny Nosal spełnia wszystkie wymogi stawiane rozprawom doktorskim zgodnie z Ustawą o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki z dnia 14 marca 2003 r. tekst jednolity z dnia 27 września 2017. W tym odniesieniu stawiam wniosek do Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu Opolskiego o **dopuszczenie** Autora do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Kluczowe wyniki, stanowiące odniesienie do celu i zakresu pracy, zostały opublikowane w m.in. *Progress in Organic Coatings* (IF=2,9) o międzynarodowym zasięgu a zarazem opatentowane, zaś sama praca stanowi kompendium wiedzy o wysokich walorach poznawczych i technologicznych, dlatego proponuję **wyróżnienie** ocenianej dysertacji.

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'M. Nosal', is written in a cursive style. The signature is positioned in the lower right quadrant of the page.