

dr hab. inż. Agnieszka Kowalczyk, prof. ZUT  
e-mail: agnieszka.kowalczyk@zut.edu.pl  
tel. (91) 449 46 84

Szczecin 24.09.2023 r.

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Dominiki Czachor-Jadackiej**  
**pt.: „Badania nad syntezą środków sieciujących do niskotemperaturowych lakierów**  
**proszkowych”**

Mgr inż. Dominika Czachor-Jadacka wykonała rozprawę doktorską na Wydziale Chemicznym Politechniki Rzeszowskiej pod kierunkiem dr hab. Barbary Pilch-Pitery, prof. PRz jako promotora i dr inż. Macieja Kisiela jako promotora pomocniczego. Badania były częściowo finansowane z programu NAWA Narodowej Agencji Wymiany Akademickiej. Tematyka rozprawy doktorskiej dotyczy głównie syntezy nowych środków sieciujących, tj. nowych blokowanych poliizocyjanianów, ale też szerokiej charakterystyki właściwości uzyskanych z nimi niskotemperaturowych lakierów proszkowych. Zagadnienia badawcze rozprawy wpisują się w aktualne trendy nad wykorzystaniem surowców odnawialnych w technologii chemicznej, a w tym konkretnym przypadku technologii polimerów i inżynierii materiałowej oraz stosowania procesów energooszczędnych. Zarówno zastępowanie surowców syntetycznych tymi pochodzenia naturalnego jak i niskotemperaturowe procesy wytwarzania materiałów, tj. powłok ochronnych z lakierów proszkowych wpisują się w zasady zrównoważonego rozwoju. Tak więc nowe blokowane poliizocyjaniany z udziałem ksytytolu i gliceryny, jako składników naturalnych, jak też otrzymywane w pracy lakiery proszkowe dedykowane do sieciowania w tzw. niskiej temperaturze (<160°C) i do powierzchni wrażliwych na temperatury to aktualny kierunki badań ośrodków naukowych jak i badań rozwojowych zakładów przemysłowych. W związku z powyższym uważam, że obrany

kierunek badań i postawione cele naukowe pracy są ważne w obszarze nowoczesnych materiałów powłokowych.

Głównym celem rozprawy była synteza nowych blokowanych poliizocyjanianów, przy czym miały to być związki o złożonej strukturze zawierające składniki pochodzenia naturalnego tj. glicerynę i ksylitol, których cechą szczególną była niska temperatura odblokowania ( $<160^{\circ}\text{C}$ ). Doktorantka sformułowała też pięć szczegółowych celów naukowych, tj. opracowanie metodyki i optymalizacji warunków syntezy a także modyfikacji chemicznej nowych środków sieciujących, zbadanie możliwości ich zastosowania w kompozycjach lakierowych proszkowych wraz z określeniem wpływu struktury chemicznej środków sieciujących na właściwości uzyskanych powłok ochronnych. Ponadto celem pracy było określenie zależności warunków utwardzania lakierów metodą termiczną oraz z użyciem promieniowania UV na właściwości powłok. Na pracę doktorską mgr inż. Dominiki Czachor-Jadackiej składa się zbiór 7 publikacji wraz z krótkim przewodnikiem wprowadzającym. Należy zaznaczyć, że publikacja P7 została zaakceptowana do publikacji w czasopiśmie J. Coat.Tech. Res. w trakcie wykonywania recenzji rozprawy doktorskiej, jednakże nie dołączono do spisu oświadczeń wkładu autorów tego właśnie artykułu. Z załączonego manuskryptu wynika, że autorem pierwszym i korespondencyjnym jest pan Kevin Biller. Nie wiadomo jaki był wkład Doktorantki w powstanie tego artykułu. Z tego powodu uważam, że nie powinien on znaleźć się w zbiorze publikacji stanowiących rozprawę doktorską Pani Dominiki Czachor-Jadackiej. Manuskrypt/artykuł ten to artykuł przeglądowy i w mojej ocenie mógłby stanowić bardzo dobre dopełnienie informacji wprowadzających w tematykę dysertacji, gdyż dotyczy zagadnień powłok proszkowych z biosuwrowców. Tak samo praca P5, która jest artykułem przeglądowym o powłokach proszkowych sieciowanych promieniowaniem UV. Natomiast pomniejszony zbiór publikacji (bez P5 i P7) i tak jest wystarczający. Na podkreślenie zasługuje, że zbiór publikacji monotematycznych to cztery artykuły w czasopismach o międzynarodowym zasięgu (w tym aż 3 w Progress in Organic Coating), wysokich wskaźnikach IF (6,13 i 3,75) oraz liczbie punktów MEiN (100 i 140), a także dwie publikacje w czasopiśmie krajowym (branżowym) Ochrona przed Korozją. Są to publikacje wieloautorskie (od 2 do 5 autorów), w których aż w sześciu Doktorantka jest pierwszym autorem, a w jednej pracy jest autorem korespondencyjnym. Należy tutaj wskazać, że w oświadczeniu do pracy P3 Doktorantka oświadczyła, że była autorem korespondencyjnym, ale nie wynika to z zamieszczonej kopii artykułu (brak w ogóle informacji o autorze korespondencyjnym), a w pracy P5 Doktorantka oświadczyła, że jest autorem korespondencyjnym podczas gdy z kopii pracy jasno wynika, że jest nim Pani Promotor. Udział

mgr inż. Dominiki-Jadackiej w pracach P1 do P6 polegał na przeglądzie literatury, opracowaniu sposobu syntezy środków sieciujących wraz z doбором reagentów i warunków syntezy, otrzymaniu lakierów oraz powłok proszkowych, przeprowadzaniu badań właściwości fizykochemicznych powłok a także badań metodą FTIR, testu polimeryzacji i badań odporności na zanurzenie w roztworze NaCl oraz analizie i interpretacji wyników badań DSC, DMA, TG, GPC, NMR oraz XPS. Doktoranta brała także udział w redagowaniu manuskryptów (5) i przygotowaniu odpowiedzi dla recenzentów (5). Pewnym niedopatrzeniem jest brak wskazania na wykonawcę syntez nowych środków sieciujących. Domniemanym jest Doktorantka, ale przy dysertacji na podstawie zbioru publikacji niezwykle istotne jest rzetelne wskazanie udziału w powstaniu publikacji. Procentowy udział Doktorantki w pracach P1, P2, P3, P5 i P6 jest duży i wiodący (przeważnie 60%), a mały w pracy P4 (tylko 10%). Tutaj mam wątpliwości czy publikacja P4 powinna w ogóle wejść do zbioru publikacji stanowiących podstawę rozprawy doktorskiej. W mojej opinii mogłaby zostać opisana jako uzupełnienie badań, podobnie jak prace przeglądowe P5 i P7, wtedy całość miałaby charakter mieszany pomiędzy klasyczną rozprawą doktorską a rozprawą na podstawie zbioru publikacji. Niemniej jednak należy uznać wiodącą rolę Doktorantki w czterech publikacjach (P1, P2, P3 i P6), które prezentują wyniki przeprowadzonych badań. Warto także podkreślić umiejętność pracy zespołowej mgr inż. Czachor-Jadackiej.

Wyniki uzyskane w ramach pracy doktorskiej zostały opublikowane także w formie referatów ustnych (3) i posterów na konferencjach krajowych oraz zagranicznych. Ponadto na dorobek naukowy mgr inż. Czachor-Jadackiej składają się dwa patenty (w tym jeden o farbach proszkowych) i aż jedenaście zgłoszeń patentowych (z których cztery są związane z pracą doktorską). Oprócz tego Doktoranta jest współautorką jednej publikacji i rozdziału w jednej monografii, z tematyki niezwiązanej bezpośrednio z doktoratem. Do osiągnięć naukowych Autorki zaliczyć można także udział w realizacji 9 projektów badawczych, w większości finansowanych przez Podkarpackie Centrum Innowacji (6), ale także Narodowe Centrum Badań i Rozwoju (2). Ponadto Doktorantka jest kierownikiem jednego projektu finansowanego przez PARP współpracowała z różnymi firmami biorąc udział w pracach zleconych/zamówionych. Całość osiągnięć naukowych Pani mgr inż. Dominiki Czachor-Jadackiej oceniam bardzo dobrze, świadczy on o jej bardzo dużej aktywności naukowej.

Rozprawa liczy ok. 164 stron, przy czym *Wprowadzenie* i *Podstawy teoretyczne podjętej tematyki badawczej* (można ten rozdział potraktować jako część literaturową) i *Część badawcza* wraz z *Podsumowaniem* zajmują 45 stron. Dalej znajduje się wykaz rysunków i tabel, bibliografia, streszczenia (w języku polskim i angielskim), wykaz osiągnięć naukowych oraz

najważniejsze to kopie artykułów naukowych stanowiących rozprawę doktorską i oświadczenia autorów publikacji.

W części zatytułowanej *Podstawy teoretyczne podjętej tematyki badawczej* i we *Wprowadzeniu*, które łącznie stanowią część literaturową pracy, Autorka przedstawiła charakterystykę farb i lakierów proszkowych z wyszczególnieniem poliuretanowych lakierów proszkowych i blokowanych izocyjanianów, omówiła także wpływ struktury izocyjanianów i środków blokujących na temperatury odblokowania blokowanego poliizocyjanianu, na koniec pokrótce scharakteryzowała wyroby lakierowe sieciowane za pomocą promieniowania UV. Przedstawione w tej części pracy informacje poparte Są 77 pozycjami literaturowymi. Są to głównie artykuły z ostatnich dwóch dekad oraz informacje ze stron internetowych (nieliczne). Uważam, że w tą część pracy bardzo dobrze wpisują się artykuły przeglądowe P5 i P7, i powinny one być w tej części umieszczone. Szczególnie interesująca jest praca P5 o powłokach proszkowych sieciowanych promieniowaniem UV. Niedogodnością dla recenzenta doktoratu jest wskazywanie na pewne mankamenty prac już wcześniej recenzowanych przez innych naukowców. Niemniej z obowiązku recenzenta przedstawię kilka uwag. Przegląd literaturowy we wspomnianej tematyce oparto o 108 pozycji literaturowych. Jednakże przynajmniej w połowie praca ta odnosi się ogólnie do procesu fotopolimeryzacji i fotosieciowania (z przedstawieniem mechanizmu reakcji i systemów inicjujących) natomiast nowości o powłokach proszkowych zdolnych do utwardzania pod wpływem promieniowania UV znajdują się dopiero w ostatnim rozdziale, tuż przed podsumowaniem, przy czym dużą uwagę poświęcono samym żywicom a nie wyodrębniono podrozdziału o dedykowanych do nich fotoinicjatorach. Z kolei w podrozdziale 3.2. i 3.3 o zastosowaniach powłok proszkowych sieciowanych promieniowaniem UV, przedstawionych tam informacji nie poparto żadną literaturą.

W *Części badawczej rozprawy doktorskiej*, obejmującej 17 stron, Doktorantka przedstawiła pokrótce zakres prowadzonych prac i metody badawcze oraz w sposób zwięzły scharakteryzowała najważniejsze wyniki badań, uzupełniając je o dodatkowe nieprzedstawione w żadnych artykułach. Badania nad syntezą nowych środków sieciujących podzielono na dwie części (dwie grupy środków sieciujących). Pierwszą grupę stanowią środki sieciujące dedykowane do niskotemperaturowych lakierów proszkowych otrzymywane z diizocyjanianu izoforonu lub diizocyjanianu toluilenu i blokowane oksymem 2-butanonu lub oksymem acetonu. W zależności od tego czy na etapie syntezy stosowano glicerynę, ksylitol, glikol polietylenowy lub też polisiloksan uzyskano 13 nowych środków sieciujących (tutaj nie mam pewności co wynika ze sposobu przedstawienia materiałów stosowanych w pracy).

Wyniki badań dotyczące tych środków sieciujących są w pracach P1 do P4. Część druga dotyczy z kolei syntezy środków sieciujących dedykowanych do lakierów niskotemperaturowych sieciowanych promieniowaniem UV. Wyniki opisano w pracy P6. Przedstawiono preparatykę sześciu nowych środków sieciujących uzyskanych w reakcji z diizocyjanianem izoforonu z poprzednio stosowanymi reagentami (gliceryna, polisiloksan, glikol propylenowy albo glikol polietylenowy i ksylitol), a uzyskane rozgałęzione poliizocyjaniany poddawano reakcji z akrylanem 2-hydroksyetylu lub metakrylanem 2-hydroksyetylu. Wyniki badań tego cyklu zostały poszerzone o wyniki badań wybranych dwóch próbek lakierów proszkowych wykonanych za pomocą różnicowej kalorymetrii skaningowej z przystawką UV. Szkoda, że w pracy P6 nie zawarto wyników analizy foto-DSC. Przedstawione na rys. 14 (s.45) krzywe kinetyczne procesu fotosieciowania co prawda świadczą, iż zachodzi on w badanym układzie (wyniki podano jedynie dla próbki o symbolu P1, nie wiadomo która to z próbek przedstawionych w Tab. 1, s. 44), ale efekt energetyczny tego procesu jest mały. Należałoby wykonać dodatkową analizy termiczną (DSC) polegającą na samym ogrzewaniu próbki w zadanej temperaturze 110°C przez 10 min. Ponadto w tej części omówienia najważniejszych wyników badań przedstawiono informacje o farbach proszkowych sieciowanych promieniowaniem UV, które „pozyskano” na stypendium naukowym NAWA. Zaprezentowano rys. 11, 12 i 13 (s.40-42), z tym, że nie wiadomo co to za farby, czy Doktorantka miała udział w ich otrzymaniu i badaniu, czyje to wyniki badań. Dodatkowo Autorka napisała, że dokonała „optymalizacji procesu wytwarzania lakierów” (s. 38), z tym że nie przedstawiła do tego wyników badań. W przypadku rozpraw doktorskich składających się ze zbioru publikacji dopuszczalne jest przedstawianie wyników badań dodatkowych, które nie zostały ujęte w publikacjach. Przedstawiony zbiór publikacji jest ułożony w sposób przemyślany. Przeprowadzone badania były zaplanowane i zróżnicowane pod względem stosowanych materiałów. Doktoranta porównywała także w pracach wyniki poprzednich badań, przykładowo środki sieciujące z P1 otrzymane z IDPI i blokowane oksymem 2-butanonu do tych w pracy P2 z TDI.

Kluczowym aspektem w badaniach nad nowymi środkami sieciującymi jest udowodnienie temperatury odblokowania blokowanego poliizocyjanianu i charakterystyka procesu sieciowania (temperatura początku reakcji sieciowania, szczyt temperaturowy reakcji i ilość wydzielonego ciepła), a także charakterystyka procesu fotosieciowania (w przypadku drugiej grupy środków sieciujących). W mojej ocenie nie do końca to się powiodło. W zbiorze publikacji a także w poprzedzającym je omówieniu zawarto jedynie trzy termogramy DSC (dwa w pracy P1, i tylko dla dwóch różnych środków sieciujących oraz jeden termogram w pracy

P2). Na rys. 6 w P1 (s.7 artykułu) dla L-IGKFX/AO widać, że temperatura początku reakcji sieciowania to ok. 65°C a entalpia tego procesu jest bardzo mała (ok.4 J/g), w temperaturze ok. 140°C zaczyna się prawdopodobnie drugi etap sieciowania (krzywa wznosi się), ale termogram na osi X przedstawiono jedynie do 180°C. Należałoby powtórzyć badanie w szerszym zakresie temperatur. Z kolei na rys. 7 (s. 7 P1) termogram przedstawiono w zakresie do 130°C. Nie wynika z niego, aby proces sieciowania w ogóle zachodził. Czy nie jest to związane ze sposobem przygotowania kompozycji składników lakieru proszkowego? W strefach ekstrudera jest wysoka temperatura, nawet 120°C. Czy część środka sieciującego nie ulega odblokowaniu już na tym etapie? Proszę o komentarz. Doktorantka wykazała bowiem, że otrzymane w pracy P1 środki sieciujące to mieszaniny oligomerów. Badanie metodą analizy termogravimetrycznej odnosi się do zmiany masy próby podczas ogrzewania i nie może z pewnością świadczyć o temperaturze, w której zachodzi proces sieciowania. Z kolei w pracy P2 na rys. 5 (s. 8 P2) na termogramie DSC nie widać żadnego efektu egzotermicznego świadczącego o sieciowaniu w badanym układzie, a autorzy publikacji podali, że endotermiczny proces odblokowania blokowanego poliizocyjanianu nakłada się z egzotermicznym procesem sieciowania i oba zaczynają się w temperaturze ok. 105-110°C. Wydaje się to mało prawdopodobne, tym bardziej że same proszki przygotowano w temperaturze 105°C (strefa trzecia). Czy Doktorantka dysponuje termogramami DSC dla innych próbek z serii przedstawionej w pracy P2? Drobne błędy i uwagi dotyczące prac P1 i P2 to:

- w materiałach w pracy P1 wskazano na stosowanie glikolu polietylenowego a w tab.1 jest glikol propylenowy, to samo dotyczy pracy P6, a w pracy P3 (tab.1) użyto albo glikolu polietylenowego albo glikolu polipropylenowego, nie wiadomo;
- skład ilościowy próbki IGKF/MEKO w pracy P1 jest inny niż w pracy P2;
- brak podpisu reakcji pomiędzy IPDI a ksylitolem („a” na rys. 1., s.4);
- stosowanie symbolu MECO zamiast MEKO;
- zbyt duża dokładność wyników z pomiarów GPC;
- na s.4 P2 napisano, że struktury chemiczne uzyskanych środków sieciujących potwierdzono za pomocą FTIR, po czym przywołano prace [33] i [34], które odnoszą się do poliuretano-akrylanów obcego autorstwa;
- na rys.9 P1 brak jednostki dla krzywej DTG; poza tym przedstawiono krzywe TG i DTG dla utwardzonych powłok (jak to wynika z tekstu artykułu), ale w omówieniu tych wyników napisano, że w pierwszym etapie następuje odblokowanie środka sieciującego. Przecież badaniu poddano usieciowane powłoki. Poza tym podpis pod rys.9 informuje, że to wyniki dla powłok, a legenda wskazuje, że dla samych środków sieciujących. Proszę o komentarz.

W pracy P3 skupiono się natomiast do dowiedzenia właściwości ochronnych otrzymywanych powłok, a szczególnie odporności korozyjnej. Wyniki tych badań jak i sposób ich prezentacji są bardzo interesujące a sam artykuł nie budzi zastrzeżeń merytorycznych. Doktorantka wykazała, że otrzymane przez nią powłoki ochronne charakteryzują się bardzo dobrą odpornością na uszkodzenia mechaniczne i dzięki włączeniu polisiloksanu w strukturę środka sieciującego także wykazują zwiększoną zdolność ochrony przed korozją podłoża stalowych. Chociaż jak wspomniałam wcześniej udział Doktorantki w pracy P4 jest w mojej opinii za mały jak na włączenie jest do zbioru publikacji (ale jest to kwestia dyskusyjna), to sama praca jest ciekawa, gdyż dowodzi iż nowe blokowane poliizocyjaniany (tym razem otrzymane z IPDI, gliceryny, polisiloksanu i glikolu polioksyetylenowego) można z powodzeniem zastosować w roli środków sieciujących lakiery proszkowe uzyskane z żywicy akrylowej i takie powłoki charakteryzują się lepszą odpornością na wodę i uszkodzenia mechaniczne niż te z komercyjnej żywicy poliestrowej (tej samej, która była dotychczas stosowana przez Doktorantkę). W pracy tej brak jednak pogłębionej charakterystyki nowych środków sieciujących.

Za najbardziej interesujące wyniki pracy doktorskiej uważam:

- obliczenia gęstości usieciowania na podstawie wyników analizy DMA (co wymagało specjalnego przygotowania próbek do badania);
- wykazanie na podstawie analizy wyników spektroskopii fotoelektronów w zakresie promieniowania UV, iż za hydrofobowy charakter uzyskanych powłok odpowiedzialne są łańcuchy polisiloksanowe dyfundujące do wierzchniej warstwy powłoki;
- przeprowadzenie szeregu znormalizowanych badań właściwości uzyskanych powłok, tj. chropowatości, połysku, adhezji do stali, twardości, odporności na zarysowania, ocena hydrofobowości na podstawie kąta zwilżania, ocena właściwości antykorozyjnych.

Mam jedynie kilka uwag i pytań, na które chciałabym usłyszeć odpowiedzi podczas obrony:

- Wiadomo, że kluczowym aspektem w doborze surowców do wytwarzania lakierów czy farb proszkowych jest dobór fotoinicjatora. Czy Doktorantka badała układy z innymi niż przedstawiony w pracy P4 fotoinicjatorami? Jaki jest stan wiedzy tym zakresie?
- Czy badano wpływ irradancji promieniowania UV na właściwości utwardzonych powłok?
- Dlaczego reakcję blokowania grup izocyjanianowych prowadzono po tym jak obniży się zawartość grup izocyjanianowych do 19-20%. Skąd ta konkretna wartość?
- Czy badano stabilność samych środków sieciujących zdolnych do fotosieciowania?

Na koniec chciałabym docenić niewątpliwie duży nakład pracy Doktorantki, konsekwencje i uporządkowanie w prowadzeniu i prezentacji wyników badań, stosowanie wielu technik badawczych i norm. Warte uwagi jest także to, że Doktorantka w części zrealizowała badania dzięki uzyskanemu finansowaniu w programie NAWA i kształciła się pod okiem uznanych na świecie specjalistów w zakresie lakierów i farb proszkowych.

### **Wnioski końcowe**

W podsumowaniu stwierdzam, że rozprawa doktorska pani mgr inż. Dominiki Czachor-Jadackiej stanowi istotny wkład w badania nad nowymi środkami sieciującymi do niskotemperaturowych lakierów i farb proszkowych. Ma też potencjał aplikacyjny, wykazany poprzez szereg znormalizowanych badań właściwości powłok ochronnych. Przedstawione przez mnie powyżej uwagi krytyczne nie mają wpływu na ostateczną ocenę dysertacji.

Podsumowując, przedstawioną rozprawę doktorską oceniam **pozytywnie** i stwierdzam, że spełnia wymagania do nadania stopnia doktora wg Ustawy Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce z dnia 3 lipca 2018 r. (Dz. U. 2018 r. poz. 1669 ze zmianami) oraz Ustawy Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce z 20 lipca 2018 r. (Dz.U. 2018 r. poz. 1668 ze zmianami). Zatem zwracam się o dopuszczenie mgr inż. Dominiki Czachor-Jadackiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

