

**OCENA**  
**rozprawy doktorskiej mgra Dawida Zielińskiego**  
**pt. „*Badanie kierunków potencjalnego zastosowania cieczy jonowych w*  
*procesach wytwarzania i modyfikacji kompozytów epoksydowych oraz ocena*  
*ich właściwości*”**

Przedłożona do oceny praca doktorska została wykonana przez mgra Dawida Zielińskiego w Zakładzie Chemii i Technologii Związków Krzemu Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu oraz w Poznańskim Parku Naukowo-Technologicznym. Promotorami pracy są prof. dr hab. inż. Hieronim Maciejewski oraz dr hab. inż. Marcin Śmiglak.

Podstawą wydania opinii jest pismo Pana Prodziekana Wydziału Chemii prof. dr hab. Roberta Pietrzaka z dnia 29 października 2024 r. (WCH/333/KZ/2024).

Celem przeprowadzonych badań było zidentyfikowanie nowoczesnych metod wytwarzania i modyfikacji kompozytów epoksydowych. W tym kontekście jako czynniki sieciujące w procesie utwardzania żywic epoksydowych, wybrane zostały ciecze jonowe. Tematyka poruszana w dysertacji jest zarówno innowacyjna, jak i aktualna. Autor dokonał krytycznej analizy cieczy jonowych, prezentując je w odniesieniu do celów zrównoważonego rozwoju ONZ na rok 2030.

Problematyka cieczy jonowych jako „zielonych” rozpuszczalników stanowi istotny element współczesnych badań w dziedzinie chemii, technologii chemicznej i materiałoznawstwa. Ciecze jonowe, będące substancjami o unikalnych właściwościach fizykochemicznych, zyskują coraz większe uznanie jako alternatywa dla tradycyjnych rozpuszczalników organicznych, które często wykazują wysoką toksyczność i są szkodliwe

Politechnika Śląska  
Wydział Chemiczny  
Katedra Technologii Chemicznej, Organicznej i Petrochemii

ul. Krzywoustego 4, 44-100 Gliwice  
+48 32 237 29 17 / +48 32 237 10 32 (fax)  
anna.chrobok@polsl.pl

NIP 631 020 07 36  
ING Bank Śląski S.A. o/Gliwice 60 1050 1230 1000 0002 0211 3056

dla środowiska. Dzięki praktycznie niemierzalnej prężności par, wysokiej rozpuszczalności wielu substancji oraz już w wielu przypadkach biodegradowalności, ciecze jonowe są postrzegane jako bardziej przyjazne dla środowiska, spełniając kryteria tzw. „zielonej chemii”. Ciecze jonowe mogą być wykorzystywane w syntezie polimerów czy modyfikacjach materiałów kompozytowych, w tym żywic epoksydowych. Ich zaletą jest również możliwość łatwej modyfikacji struktury chemicznej, co pozwala na uzyskanie zróżnicowanych właściwości i zwiększenie efektywności procesów produkcyjnych. Jednak mimo licznych zalet, nadal istnieją wyzwania związane z optymalizacją ich właściwości oraz pełnym zrozumieniem długoterminowych efektów ich stosowania w różnych gałęziach przemysłu. Dlatego też, badania nad cieczami jonowymi jako „zielonymi” substancjami wciąż pozostają obszarem intensywnych i obiecujących badań naukowych. Tak więc przedłożona do oceny praca doktorska była zarazem dużym wyzwaniem badawczym.

Oceniana rozprawa doktorska stanowi przykład interesującego i starannie zaplanowanego projektu badawczego, którego wyniki znacząco przyczyniają się do poszerzenia wiedzy na temat wytwarzania kompozytów epoksydowych. Rezultaty pracy stanowią solidną podstawę dla przyszłych zastosowań w tej dziedzinie. Uważam, że ambitny cel postawiony przez Doktoranta został zrealizowany na wysokim, światowym poziomie naukowym.

Przedstawiona do opinii rozprawa doktorska ma formę spójnego tematycznie zbioru artykułów opublikowanych w czasopismach naukowych. Pan mgr Dawid Zieliński zawarł treść swoich badań w formie przewodnika napisanego w języku polskim po związanych tematycznie publikacjach. W przewodniku Doktorant zawarł następujące rozdziały: Wprowadzenie, Cel pracy, Wyniki Badań, Synteza cieczy jonowych, Proces utwardzania żywicy epoksydowej, Właściwości struktur kompozytowych, Wnioski i podsumowanie, Bibliografia. W załącznikach znajdują się kopie publikacji wchodzących w skład cyklu, oświadczenia współautorów publikacji wchodzących w skład cyklu oraz tabela związków chemicznych

Przewodnik, będący częścią ocenianej rozprawy doktorskiej, został starannie opracowany pod względem struktury i zawartości, co sprawia, że jest zarówno przejrzysty, jak i łatwy w odbiorze. Każdy rozdział jest logicznie zorganizowany, a poszczególne zagadnienia są przedstawione w sposób jasny i zrozumiały, co umożliwia czytelnikowi płynne śledzenie toku wywodu. Autor zadbał o to, by wszystkie kluczowe informacje były dostępne w sposób systematyczny, co pozwala na łatwą nawigację i odnalezienie istotnych szczegółów w pracy.

Szczególne uwagi warto zwrócić na bogatą oprawę graficzną, która znacząco wspomaga prezentację wyników badawczych. Obfite wykorzystanie wykresów, diagramów, tabel i ilustracji sprawia, że złożone dane są przedstawione w sposób bardziej

przystępny. Grafiki są nie tylko estetycznie wykonane, ale również pełnią funkcję informacyjną, umożliwiając szybsze zrozumienie i porównanie wyników. Warto również zaznaczyć, że oprawa graficzna nie jest jedynie ozdobą, ale ma wymiar funkcjonalny, ponieważ pomaga w klarownym przedstawieniu złożonych procesów oraz zależności między różnymi zmiennymi. Całość materiału została zaprezentowana w sposób profesjonalny, co świadczy o dużej dbałości o szczegóły i wysokim poziomie warsztatu naukowego autora.

Forma przewodnika jest dla mnie szczególnie atrakcyjna, ponieważ nie ogranicza się jedynie do streszczeń i opisów poszczególnych publikacji, lecz stanowi spójną i systematyczną analizę zagadnień poruszonych w ramach całego cyklu publikacji. Informacje zawarte w przewodniku zajmują 87 stron, co świadczy o bardzo przemyślanym i dobrze zaplanowanym układzie treści.

Spójny tematycznie zbiór artykułów zatytułowany „*Badanie kierunków potencjalnego zastosowania cieczy jonowych w procesach wytwarzania i modyfikacji kompozytów epoksydowych oraz ocena ich właściwości*” stanowi siedem publikacji w czasopiśmie o wysokim współczynniku oddziaływania. Sumaryczny IF prac zaliczonych do cyklu wynosi 31,255 natomiast suma punktów ministerialnych 660. Należy podkreślić, że liczba punktów przyznanych przez MEiN dla pięciu prac wynosi 100 oraz dla pozostałych dwóch odpowiednio 200 i 140 pkt. Na uznanie zasługuje fakt, że w każdym przypadku Doktorant jest pierwszym autorem, a w dwóch publikacjach autorem korespondencyjnym, co świadczy o jego dominującym wkładzie w wykonywanie badań. Doktorant deklaruje swój udział w sformułowaniu i identyfikacji problemu naukowego poruszanego w pracy. Dzięki temu, że wyniki badań realizowanych w ramach pracy doktorskiej zostały opublikowane w uznanych czasopiśmie (*ACS Applied Polymer Materials; Molecules; Progress in Organic Coatings; Applied Sciences; Journal of Molecular Liquids; ChemPlusChem; Cellulose*) mogą zainteresować nie tylko ekspertów z branży ale również szeroką społeczność naukową.

Z dużym zainteresowaniem zapoznałam się z zestawieniem dorobku naukowego Doktoranta, odkrywając kolejne imponujące osiągnięcia w jego pracy. Doktorant jest współautorem innych 6 publikacji, współautorem monografii, jednego patentu, 4 wystąpień ustnych na konferencjach o zasięgu międzynarodowym oraz 44 prezentacji posterowych. Innym niesłuchanie ważnym faktem w bogatym życiu naukowym Doktoranta jest kierownictwo grantem PRELUDIUM finansowanym przez NCN. Dodatkowo kierował dwoma innymi projektami „Inkubator Innowacyjności 4.0”. Priorytet IV, Działanie 4.4. Programu Operacyjnego Inteligentny Rozwój 2014-2020 oraz był jeszcze wykonawcą w dwóch innych. Doktorant w trakcie realizacji pracy doktorskiej przebywał na krótkiej wizycie studyjnej oraz 3 stażach naukowych w ośrodkach zagranicznych. Bardzo aktywnie angażuje się w działania związane z popularyzacją nauki.

Wszystkie wymienione powyżej działania naukowe odgrywają kluczową rolę w kształtowaniu wybitnej ścieżki naukowej.

Przewodnik czyta się z dużą przyjemnością. Doktorant w sposób bardzo uporządkowany przedstawia kolejne zagadnienia poruszone w publikacjach z cyklu, odwołując się do literatury i szczegółowo omawiając wszystkie istotne kwestie, tak aby cel pracy oraz wyniki badań były w pełni zrozumiałe. Doktorant wykazał się umiejętnością prowadzenia badań naukowych i właściwie formułował wnioski, opierając się na bogatym i wartościowym materiale doświadczalnym.

Zawartość merytoryczna wszystkich artykułów przedstawionych w ramach cyklu została już oceniona przez co najmniej dwóch recenzentów w trakcie procedury ich publikacji w czasopiśmie z listy JCR o wysokich współczynnikach oddziaływania. W związku z tym moja rola jako recenzenta jest ograniczona, mogę tylko stwierdzić, że badania wykonane w ramach doktoratu są spójne, a Doktorant podjął się trudnego wyzwania i konsekwentnie go realizował. Praca jest niezwykle solidna i rzetelna, a jej wyniki zostały uzyskane dzięki wymagającym i czasochłonnym eksperymentom. Otrzymane rezultaty wnoszą istotny wkład w rozwój dziedziny. Głównym celem pracy było nie tylko zbadanie, ale przede wszystkim zrozumienie roli cieczy jonowych w układach z żywicami epoksydowymi oraz ich wpływu na właściwości końcowych materiałów kompozytowych wzmacnianych włóknami. Badania skoncentrowały się na różnych aspektach zastosowania cieczy jonowych, zarówno w czystych żywicach epoksydowych, jak i w kompozytach wzmacnianych włóknami węglowymi oraz lnianymi. Przeprowadzone eksperymenty pozwoliły na szczegółową analizę wpływu cieczy jonowych na właściwości mechaniczne i strukturalne uzyskanych materiałów, a także na ocenę ich potencjalnych zastosowań w przemyśle. Aby osiągnąć cel pracy badania uzupełnieniowo o syntezę cieczy jonowych, analizę ich właściwości oraz stabilności. Analiza zgromadzonych danych pozwoliła na sformułowanie istotnych wniosków o potencjalnym znaczeniu teoretycznym i praktycznym.

Za najważniejsze elementy naukowe recenzowanej pracy uważam:

- opracowanie na podstawie danych literaturowych efektywnej metody syntezy cieczy jonowych na bazie następujących amin: 1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktanu (DABCO), urotropiny, aniliny, 1-metyloimidazolu oraz trimetyloaminy oraz anionów dicyjanoamidowego  $[DCA]^-$ , trifluorometanosulfonowego  $[OTf]^-$  oraz bis(trifluorometanosulfonylo)imidku  $[NTf_2]^-$ ,
- synteza 61 cieczy jonowych, w większości nowych związków, z wysoką wydajnością i czystością wraz z pełną charakterystyką,
- uzyskanie pozytywnych wyników badań nad zastosowaniem zsyntezowanych cieczy jonowych w procesie utwardzania jako latentnych czynników umożliwiających kontrolowaną polimeryzację żywic epoksydowych,

- kontrola temperatury utwardzania żywicy epoksydowej inicjowanej przez ciecze jonowe w zależności od jej struktury,
- uzyskanie wysokiej stabilności otrzymanych mieszanin żywic epoksydowych z cieczami jonowymi, co pozwala na wydłużenie okresu trwałości bez przedwczesnego utwardzania,
- usystematyzowanie aktywności inicjatorów utwardzania żywicy epoksydowej,
- możliwość doboru odpowiedniego kationu i anionu w zależności od pożądanej gęstości sieciowania i zachowania podczas polimeryzacji,
- zaproponowanie praktycznego rozwiązania dla zastosowań wymagających opóźnionego utwardzania i stabilnego przechowywania mieszanki żywicy z utwardzaczem,
- możliwość stosowania dużo mniejszych ilości cieczy jonowych w porównaniu do klasycznych utwardzaczy,
- otrzymanie utwardzonych żywic epoksydowych o wysokiej wartości twardości Shore’a,
- przedstawienie wpływu struktury zastosowanej cieczy jonowej oraz jej stężenia na temperaturę zeszklenia i moduł zachowawczy kompozytów,
- zwiększanie stopnia sieciowania i temperatury przejścia szklistego kompozytów epoksydowych,
- poprawa właściwości mechanicznych kompozytów, szczególnie w zakresie elastyczności i odporności na zginanie,
- dobór cieczy jonowych pod kątem właściwości uniepalniających mieszanin w strukturach kompozytowych,
- możliwość wykorzystania materiałów SILP (ciecz jonowa osadzona na krzemionce) jako zarówno utwardzaczy i wypełniaczy, o lepszych właściwościach niż sam wypełniacz krzemionkowy,
- podwyższenie sztywności struktur kompozytów wzmacnianych włóknem lnianym i węglowym,
- wykorzystanie rozpuszczonej w cieczy jonowej celulozy jako metody wprowadzania jej jako wypełniacza w biokompozytach epoksydowych, a zarazem poprawa statycznych właściwości mechanicznych, w tym wytrzymałości na rozciąganie i moduł elastyczności.

Podczas czytania pracy szukałam odpowiedzi na następujące kwestie, które proszę aby Doktorant omówił w trakcie obrony:

- jakie były wskazania przy projektowaniu/doborze cieczy nowych (budowa kationu i anionu) dla przedłożonej pracy,
- jakie są możliwości utylizacji i biodegradacji cieczy jonowych,
- jak projektować ciecze jonowe pod kątem niskiej toksyczności i biodegradowalności,

- jak wygląda ogólny LCA (Life Cycle Assessment) dla wybranych w pracy cieczy jonowych,
- czy brano pod uwagę ciecze jonowe protonowe i jakie mogłyby przynieść korzyści w ocenie LCA,
- jak określano czystość pod kątem jonów bromkowych otrzymanych cieczy jonowych,
- dlaczego układy typu SILP działają lepiej niż czysta krzemionka jako utwardzacze i wypełniacze.

Na podstawie oceny pracy doktorskiej Pana mgra Dawida Zielińskiego, pt.: *“Badanie kierunków potencjalnego zastosowania cieczy jonowych w procesach wytwarzania i modyfikacji kompozytów epoksydowych oraz ocena ich właściwości”* stwierdzam, że przedstawiona do recenzji praca spełnia wymagania stawiane pracom doktorskim określone w art. 187 Ustawy Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce, z dnia 20 lipca 2018 r. Wnoszę więc do Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne UAM o dopuszczenie mgra Dawida Zielińskiego do dalszych etapów przewodu o nadanie stopnia doktora w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych, w dyscyplinie nauki chemiczne.

Jednocześnie biorąc pod uwagę wysoką wartość naukową badań wykonanych w ramach pracy doktorskiej oraz jej aplikacyjny charakter, nowatorskie osiągnięcia, ponadprzeciętny dorobek naukowy, jak i imponujący udział w kierowaniu projektami w tak krótkim czasie prowadzenia pracy naukowej, wnioskuję o wyróżnienie rozprawy doktorskiej.

Z wyrazami szacunku,