

Prof. dr hab. inż. Andrzej Maranda  
Sieć Badawcza Łukasiewicz -  
Instytut Przemysłu Organicznego  
ul. Annopol 6  
03-236 Warszawa  
tel.: 604 942 969  
e-mail: andrzej.maranda@ipo.lukasiewicz.gov.pl

Warszawa 04.08.2023

## **Recenzja**

rozprawy doktorskiej zatytułowanej

**„Synteza nowych materiałów wysokoenergetycznych na bazie cyklodekstryn”**

wykonanej przez mgr inż. Agnieszkę Janson

pod opieką naukową dr. hab. inż. Pawła Maksimowskiego

Recenzja została wykonana na podstawie uchwały Rady Naukowej Dyscypliny Inżynieria Chemiczna nr RNDICH.6-1.2023 z dnia 20 czerwca 2023 roku.

### **A. Omówienie rozprawy**

Od wielu lat zastosowanie militarne w dużej skali mają zasadniczo trzy materiały wybuchowe (MW): trotyl, heksogen i oktogen, wykorzystywane samodzielnie (trotyl) lub w różnego typach mieszaninach wybuchowych. Przez pewien czas badania w dziedzinie wojskowych MW były ukierunkowane na opracowanie kompozycji wybuchowych charakteryzujących się niską wrażliwością na bodźce mechaniczne i wysokimi parametrami detonacyjnymi. Efektem przeprowadzonych eksperymentów było opracowanie mieszanin wybuchowych kruszących i pędnych zawierających: 3-nitro-1,2,4-triazolo-on (NTO), 1,1-diamino-2,2-dinitroeten (FOX-7) i izometryczne formy ziaren nitroguanidyny. Obecnie podstawowymi celami prac badawczych, realizowanych w krajowych i zagranicznych ośrodkach naukowych, jest opracowanie (udoskonalenie metody otrzymywania) niskotopliwego MW mogącego zastąpić trotyl i MW mającego wyższe parametry energetyczne od oktogenu, który może być zastosowany jako komponent kruszących MW, jak i stałych heterogenicznych paliw raketowych. Dlatego uważam, że podjęty przez Doktorantkę temat, mieszczący się w drugim z wymienionych powyżej kierunków badawczych, jest bardzo aktualny i obok aspektów poznawczych, ma potencjalne znaczenie użytkowe.

Praca zawiera 197 stron, 44 tabele i jest ilustrowana 75 rysunkami. Ma standardowy, dla tego typu dysertacji, podział na dwa podstawowe rozdziały:



przegląd literatury i rezultaty prac eksperymentalnych. Oddzielne rozdziały zawierają wstęp, cel pracy oraz cytowaną literaturę

We „Wstępie” Doktorantka podkreśla zalety pochodnych cyklodekstryn jako ewentualnego składnika mieszanin wybuchowych, ze szczególnym uwzględnieniem paliw raketowych. Wynika z tego cel pracy, którym było: *„opracowanie wydajnej metody otrzymywania nowych materiałów wysokoenergetycznych na bazie cyklodekstryn, zapewniających mniejszą wrażliwość na bodźce mechaniczne, większą stabilność i powtarzalność oraz większą energię niż dotychczasowe materiały napędowe i kompozycje materiałów wybuchowych, w szczególności paliwa raketowe”*.

Trzeci rozdział dysertacji zatytułowany „Przegląd literatury” zawiera: ogólną klasyfikację paliw raketowych, charakterystykę stałych paliw raketowych z podziałem na homogeniczne i heterogeniczne. W kolejnym podrozdziale Doktorantka przedstawia historię prac nad cyklodekstrynami, metody ich otrzymywania i charakterystykę. Następnie omawia parametry kompleksów inkluzyjnych cyklodekstryn, sposoby otrzymywanie nitroestrów i polimerów cyklodekstryn oraz poli-nitrocyclodekstryn. Ostatni podpunkt „Przeglądu literatury” obejmuje krótki opis metody otrzymywania 2,4,6,8,10,12-heksaaza-2,4,6,8,10,12-heksanitrowurcytanu (CL-20), którego podstawowe właściwości w formie stabelaryzowanej (tabela 10) zostały porównane do analogicznych parametrów heksogenu i oktogenu.

Drugim podstawowym rozdziałem pracy jest „Część eksperymentalna”. Autorka pracy zestawia odczynniki stosowane podczas jej realizacji. W kolejnym podrozdziale omawia stosowane metody badawcze: spektroskopię w podczerwieni, spektroskopię magnetyczną rezonansu jądrowego protonów, analizę termogravimetryczną, skaningową kalorymetrię różnicową, wyznaczanie parametrów kinetycznych, pomiar gęstości, analizę elementarną, badanie wrażliwości na tarcie i uderzenie oraz pomiar rozpuszczalności. Następny podrozdział dotyczy otrzymywania kompleksu inkluzyjnego  $\gamma$ -cyklodekstryny ( $\gamma$ -CD) i CL-20 w środowisku wodno-acetonowym i wodnym, w tym drugim przypadku przy różnym stosunku reagentów. Otrzymane kompleksy zostały poddane analizie metodami spektroskopii w podczerwieni i magnetycznego rezonansu jądrowego protonów oraz termogravimetrii. Zostały również wykonane analizy elementarne, pomiary gęstości i wrażliwości na bodźce mechaniczne. Wyniki wyżej przedstawionych badań jednoznacznie potwierdziły, że w wyniku wszystkich przeprowadzonych reakcji powstały kompleksy  $\gamma$ -CD i CL-20.



W kolejnym podrozdziale „Części eksperymentalnej” Doktorantka opisuje wyniki badań dotyczących nitropochodnych  $\gamma$ -cyklodekstryny. Przedstawia przykładową metodę nitrowania  $\gamma$ -cyklodekstryny za pomocą 100% kwasu azotowego(V), którą również stosowała w przypadku innych mieszanin nitrujących, takich jak  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ ,  $\text{Ac}_2\text{O}/\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{HNO}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{HNO}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5/\text{H}_3\text{PO}_4/\text{HNO}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}_5/\text{CH}_2\text{Cl}_2$  i  $\text{N}_2\text{O}_5/\text{HNO}_3$ . W prowadzonych reakcjach zmiennymi były ilości i stężenia środków nitrujących oraz przedziały temperaturowe i czasowe. Wykonała następnie badania spektroskopowe, które były podstawą do wyznaczenia liczb znitrowanych grup hydroksylowych, określiła gęstości otrzymanych produktów oraz ich wrażliwość na tarcie i uderzenie. Z otrzymanych próbek wybrała sześć ( $\gamma$ -CDN-1– $\gamma$ -CDN-6), o różnym stopniu znitrowania, których właściwości zestawiała w tabeli 24. Jak należało się spodziewać wraz ze wzrostem liczb znitrowanych grup hydroksylowych (liczb azotowych) rosła gęstość próbek oraz wrażliwość na bodźce mechaniczne. Doktorantka przeprowadziła analizy termiczne metodami TG/DTA oraz DSC. Metodą TG/DTA wyznaczyła dla próbek  $\gamma$ -CDN-1– $\gamma$ -CDN-6 sumaryczny ubytek masy, temperaturę początku rozkładu, maksimum piku dekompozycji i efekt cieplny (tabela 25). Pomiar DSC prowadziła przy sześciu szybkościach wzrostu temperatur w zakresie od 0,5 °C/min do 16 °C/min. Również rezultaty analiz termicznych pokazały, że czynnikiem decydującym o wartościach wyznaczanych parametrów jest stopień podstawienia grup -OH grupami -NO<sub>2</sub>. Im większą liczbą grup -NO<sub>2</sub> w znitrowanej cyklodekstrynie tym niższa temperatura rozkładu i wyżej położone maksimum piku rozkładu, wyższy efekt cieplny. Autorka pracy nie zaobserwowała wpływu zawartości azotu na wartość pozornej energii aktywacji, dlatego wykonała badania wpływu liczby azotowej na stałą szybkości rozkładu. Na podstawie wyników eksperymentów stwierdziła, że im bardziej jest znitrowana  $\gamma$ -cyklodekstryna, tym wyższa jest stała szybkości dekompozycji, co świadczy o jej niższej stabilności.

Piąty podrozdział „Części eksperymentalnej” zawiera wyniki eksperymentów ukierunkowanych na otrzymanie znitrowanego kompleksu inkluzyjnego  $\gamma$ -cyklodekstryna i CL-20 oraz wyznaczenie jego właściwości. Po znitrowaniu kompleksu  $\gamma$ -CD i CL-20 100% kwasem azotowym(V), wykonała analizy wcześniej stosowanymi metodami spektroskopowymi, termogravimetryczną i elementarną oraz przeprowadziła pomiary gęstości i wrażliwości na bodźce mechaniczne. Wyniki analizy spektroskopowej pokazały, że estryfikacji uległo średnio 21,6 grup -OH w



nitrowanej  $\gamma$ -CD, co zostało potwierdzone rezultatami analizy elementarnej. Wrażliwość na bodźce mechaniczne jest porównywalna do wyjściowego kompleksu  $\gamma$ -CD i CL-20, co świadczy, że o wartościach tych parametrów decyduje drażliwość CL-20. Należy również podkreślić, o czym nie pisze Autorka dysertacji, że znitrowany kompleks  $\gamma$ -CD i CL-20 ma znacznie niższą drażliwość na bodźce mechaniczne niż czysty CL-20.

Przedostatni rozdział „Części eksperymentalnej” zawiera opis metod otrzymywania wysokoenergetycznego polimeru na bazie kompleksu  $\gamma$ -CD i CL-20. Autorka recenzowanej pracy zrealizowała to zamierzenie trzema drogami. Początkowy etap pierwszej i drugiej drogi jest taki sam i polega na polimeryzacji  $\gamma$ -cyklodekstryny. Stosując różne środki sieciujące (epichlorohydrynę lub diizocyjanian heksametylenu) i zróżnicowany stosunek masowy  $\gamma$ -cyklodekstryny i epichlorohydryny, otrzymała dwa polimery rozpuszczalne i dwa nierozpuszczalne w wodzie. Wyniki analiz wykonanej metodą spektroskopii w podczerwieni wykazały, że diizocyjanian heksametylenu usieciował  $\gamma$ -cyklodekstrynę. Natomiast rezultaty analizy spektroskopią magnetycznego rezonansu jądrowego wskazują, że najlepszy efekt przyniosło sieciowanie epichlorohydryną przy jej stosunku masowym do  $\gamma$ -cyklodekstryny 3:1. Analogicznie jak w poprzednich seriach badań, Doktorantka wykonała również analizę otrzymanych polimerów metodą termogravimetryczną oraz wyznaczyła ich drażliwość na bodźce mechaniczne, gęstość i rozpuszczalność. W drugim etapie pierwszej drogi znitrowała  $\gamma$ -CD, zarówno rozpuszczalne i nierozpuszczalne w wodzie. Wykonała cały zestaw wcześniej opisywanych badań, oprócz spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego, że względu na brak rozpuszczalności polimeru kompleksu w większości dostępnych rozpuszczalników. Finalnym etapem pierwszej drogi były próby otrzymania kompleksu znitrowanego polimeru  $\gamma$ -CD z CL-20, które zakończyły się niepowodzeniem. Również negatywny wynik dały, realizowane w ramach drugiej drogi, próby uzyskania polimeru kompleksu  $\gamma$ -cyklodekstryny z CL-20.

W pierwszym etapie trzeciej drogi, Autorka dysertacji wykonała formowanie kompleksu  $\gamma$ -CD z CL-20 według metody opisanej we wcześniejszym podrozdziale a następnie przeszła do jego polimeryzacji z użyciem diizocyjanianu heksametylenu. Powstanie polimeru kompleksu  $\gamma$ -CD z CL-20 potwierdziła metodą spektroskopii w podczerwieni. Następnie znitrowała uzyskany polimer a fakt zajście reakcji nitrowania udowodniła metodami spektroskopowymi. Również wynik pomiaru gęstości –



znitrowany polimer kompleksu  $\gamma$ -CD z CL-20 ma wyższą gęstość niż nieznitrowany – świadczy o zajściu reakcji nitrowania (tabela 38). Kolejnym potwierdzeniem zajścia reakcji nitrowania jest wyższa wrażliwość na bodźce mechaniczne próbki po tym procesie (tabela 38).

Etapem zamykającym „Część eksperymentalną” było porównanie parametrów czterech stałych heterogenicznych paliw raketowych (SHPR), w których trzech części (taką samą we wszystkich przypadkach) chloranu(VII) amonu zastąpiono CL-20, znitrowaną  $\gamma$ -cyklodekstryną lub kompleksem znitrowanej  $\gamma$ -cyklodekstryny z CL-20 (tabela 40). Doktorantka opracowała technologię otrzymywania SHPR zawierających wyżej wymienione dodatki wysokoenergetyczne. Dla poszczególnych próbek SHPR wyznaczyła: gęstość, kaloryczność, czasy spalania przy różnych ciśnieniach, wrażliwość na bodźce mechaniczne i obliczyła impulsy właściwe. Przeprowadzone badania wykazały, że opracowane przez Doktorantkę stałe heterogeniczne paliwa raketowe zawierające znitrowaną  $\gamma$ -CD lub kompleks  $\gamma$ -CDN z CL-20 mają niższe kaloryczności (tabela 41), impulsy właściwe (tabela 42) a wyższą wrażliwość na bodźce mechaniczne (tabela 43) niż bazowy SHPR.

Cytowana w rozprawie bibliografia jest bardzo obszerna i zawiera 232 pozycje, ściśle dotyczących problematyki poruszanej w recenzowanej dysertacji, a jednocześnie będących podstawą teoretyczną do realizacji kolejnych etapów prac eksperymentalnych. Przywołane pozycje są w większości angielskojęzyczne, opublikowane w czasopiśmie naukowych głównie z tzw. „listy filadelfijskiej”. Większość została opublikowana w XXI wieku, co świadczy o aktualności tematyki zrealizowanej pracy. Uważam, że bibliografia powinna być uzupełniona o dwa artykuły:

- Mikhailov Yu.M., Garanin V.A., Romanov L.B. et al. Explosive Properties of Cyclodextrin Nitrates. *Combust. Explos. Shock Waves* **2022**, 58(3): 376-382,

- Mikhailov Yu.M., Romanova L.B., Tarasov A.E. et al. Preparation of Cyclodextrin Nitrates. *Russ. J. Appl. Phys.* **2018**, 91(7): 1217-1221,

których znajomość treści przez Doktorantkę, uzupełniła Jej wiedzę w zakresie nitrowych pochodnych cyklodekstryn i umożliwiła porównanie uzyskanych przez Nią wyników z rezultatami eksperymentów przedstawionych w wymienionych powyżej publikacjach.



## B. Ogólna ocena rozprawy

Doktorantka zasadniczo zrealizowała założone cele pracy. Aby je osiągnąć wykonała bardzo dużą liczbę syntez obejmujących otrzymanie: kompleksu inkluzyjnego  $\gamma$ -cyklodekstryny z CL-20 i jego znitrowanej formy, nitroestru i polimeru  $\gamma$ -cyklodekstryny oraz poli-nitropochodnych. Do identyfikacji powstałych związków i określenia ich właściwości zastosowała zróżnicowane metody badawcze. Metodami spektroskopowymi udowodniła ich formowanie. Wyznaczyła podstawowe właściwości fizykochemiczne i wrażliwości na bodźce mechaniczne. Opracowała oryginalne składy stałych heterogenicznych paliw raketowych zawierających znitrowaną  $\gamma$ -cyklodekstrynę i jej inkluzyjny kompleks z CL-20.

Autorka dysertacji wykazała się umiejętnością prawidłowej analizy wyników badań i wyciągania z ich wniosków adekwatnych do uzyskanych rezultatów eksperymentów. Pod względem edytorskim praca zredagowana jest starannie, a występujące niedociągnięcia (przedstawione w części C recenzji), nie deprecjonują moją bardzo pozytywną ocenę rozprawy.

## C. Uwagi dyskusyjne i krytyczne

Podczas przygotowywania wielostronicowej dysertacji Doktorantka nie ustrzegła się błędów i uchybień, z których według mnie najistotniejsze zostały wymienione poniżej:

- w wielu przypadkach nieprawidłowy zapis nazw związków chemicznych, nie uwzględniający stopień utleniania (np.: azotan amonu – str. 13, 23, 27; chloran amonu str. 14, tlenek żelaza – str. 27; kwas azotowy – str. 62, 97) lub wstawianie spacji pomiędzy nazwą a stopniem utlenienia (np. chloran (VII) amonu – str. 23; kwas azotowy (V) – str. 52 itd.);

- str. 17, „*Materiały powinny być mniej wrażliwe na przypadkową detonację*”, należałoby raczej użyć sformułowania: ....mniej zdolne do przypadkowej detonacji;

- str. 55, tabela 9, powinno być m/m a nie w/w, dotyczy to również tabeli 40, gdzie jednostki są podane w % wag. a powinno być w % mas;

- str. 117, podpis pod osią rzędnych powinien być po polsku – „zawartość azotu”;

- str.141, w tabeli 33 zostały zestawione wyniki pomiarów wrażliwości na bodźce mechaniczne wyjściowej  $\gamma$ -cyklodekstryny i jej polimerów – biorąc pod

uwagę, że wymienione związki nie zawierają grup eksplozoforowych należało *a priori* założyć brak ich wrażliwe na bodźce mechaniczne;

- str. 170, rys. 72, brak jednostek na osiach;

- str. 174 i 175, rys. 74 i 75 nieczytelne;

- str. 180-197, w bardzo obszernej „Bibliografii” w przypadku tytułów angielskich Autorka stosuje zróżnicowany zapis, wielkimi lub małymi literami; w pozycji [22] zamiast nazwisk autorów są same inicjały; pojawiają się całe fragmenty wielkimi literami (poz. [24], [116]); zapis pozycji [27] jest niepełny; w niektórych przypadkach inicjały imion (np. poz. [25], [49], [55] itd.) lub całe imiona (poz. [26], [116], [117] itd.) znajdują się przed nazwiskiem.

#### **D. Wniosek końcowy**

Przedstawiona do recenzji rozprawa jest dowodem wysokich umiejętności eksperymentalnych i zaangażowania Doktorantki w realizację prac laboratoryjnych. Jest oryginalnym opracowaniem wnoszącym wkład w poszerzenie znajomości zagadnień dotyczących metod otrzymywania, nitropochodnej  $\gamma$ -cyklodekstryny i kompleksu inkluzyjnego  $\gamma$ -cyklodekstryny z CL-20, będącego wyjściowym związkiem do uzyskania znitrowanej pochodnej i wysokoenergetycznego polimeru. Również znacznie poszerza zakres znajomości właściwości wymienionych związków ze szczególnym uwzględnieniem ich wrażliwości na bodźce mechaniczne, która jest bardzo istotna przy przygotowywaniu warunków przemysłowej technologii. Problematyka pracy mieści się ściśle w zakresie dyscypliny *inżynieria chemiczna*.

Recenzowana praca doktorska pt.: „**Synteza nowych materiałów wysokoenergetycznych na bazie cyklodekstryn**” spełnia warunki określone w art. 13 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz.U. nr 65 z 2003 r., poz. 595 z późn. zm.) i zwracam się do Rady Naukowej Dyscypliny Inżynieria Chemiczna o dopuszczenie **mgr inż. Agnieszki Janson** do kolejnych etapów przewodu doktorskiego.

