

Prof. dr hab. inż. Jolanta Biegańska  
Akademia Górniczo-Hutnicza  
im. Stanisława Staszica w Krakowie  
al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków  
Wydział Energetyki i Paliw  
Katedra Energetyki Wodorowej  
e-mail: [biega@agh.edu.pl](mailto:biega@agh.edu.pl)

Kraków, 20.07.2023 r.

## **Recenzja**

rozprawy doktorskiej **mgr inż. Agnieszki JANSON**

pt.: „*Synteza nowych materiałów wysokoenergetycznych na bazie cyklodekstryn*”

Promotorem rozprawy jest dr hab. inż. Paweł Maksimowski, prof. PW.

### **1. Podstawa opracowania recenzji**

Podstawą opracowania recenzji jest Pismo Pana Prof. dr hab. inż. Tomasza Sosnowskiego, Przewodniczącego Rady Naukowej Dyscypliny *Inżynieria Chemiczna*, z dnia 22 czerwca 2023 roku, dotyczące wykonania recenzji wspomnianej rozprawy.

### **2. Celowość podjęcia tematu**

Podjęcie tematu „Synteza nowych materiałów wysokoenergetycznych na bazie cyklodekstryn” jest ważne i celowe z utylitarne punktu widzenia, ze względu na wzrastające wyzwania wymagań ochrony środowiska w kierunku innowacyjnych paliw zapewniających jednocześnie bezpieczeństwo ich użytkowania.

Opracowanie paliw raketowych na bazie zsyntezowanych nowych środków, które posiadają doskonałe właściwości wybuchowe oraz parametry detonacyjne i zachowują się bezpiecznie przy posługiwaniu się nimi, spełnia ww. wymagania.

Klasyczne paliwa heterogeniczne oparte na chloranie(VII) amonu i lepiszczu – polibutadien zakończony grupami hydroksylowymi (HTPB), nie spełniają wymagań ochrony środowiska (emitują chlorowódor podczas spalania paliwa w trakcie pracy silnika raketowego) a HTPB obniża ogólną charakterystykę efektywności wybuchowej (jest bierny energetycznie).

Doktorantka wprowadziła, we wstępie, do tematu rozprawy i przedstawiła motywację podjęcia badań tzn. analizując stosowane materiały wysokoenergetyczne oraz doniosłość ich stosowania w wojsku i kosmonautyce, zauważyła znaczenie opracowania nowych materiałów lub kompozytów energetycznych, które można wykorzystać do produkcji paliw raketowych i materiałów wybuchowych.

Takie możliwości, zdaniem Doktorantki, zapewniają pochodne cyklodekstryn (CD), o których dane są bardzo obszerne, ale badań nad estrami azotanowymi tych substancji jest niewiele.

Doktorantka sformułowała problem badawczy i naświetliła cel rozprawy.

Głównym celem było opracowanie wydajnej metody otrzymywania nowych materiałów wysokoenergetycznych na bazie cyklodekstryn, które charakteryzowałyby się zmniejszoną wrażliwością na bodźce mechaniczne, większą stabilnością i powtarzalnością oraz większą energią w stosunku do dotychczasowych kompozycji – szczególnie paliw raketowych.

Otrzymanie materiałów o wspomnianych wymaganiach stanowiło dla Doktorantki wyzwanie do przeprowadzenia wielu badań a przede wszystkim szeregu analiz identyfikujących syntezowane związki.

Przeprowadzono wiele czaso- i pracochłonnych reakcji:

- nitrowania  $\gamma$ -cyklodekstryny (w zakresach temp.  $(-5)$ – $(-10)$  °C,  $0$ – $5$  °C,  $20$ – $25$  °C oraz w czasach 10, 30 i 60 min):
  - kwasem azotowym(V) o różnych stężeniach,
  - mieszaniną kwasu azotowego(V) i kwasu siarkowego(VI),
  - mieszaniną kwasu azotowego(V) i bezwodnika octowego,
  - mieszaniną kwasu azotowego(V) i kwasu fosforowego(V),
  - mieszaniną kwasu azotowego(V) i kwasu octowego,
  - kwasem azotowym(V)/tlenkiem fosforu(V)/kwasem fosforowym(V),
  - tlenkiem azotu(V) w kwasie azotowym(V) i tlenkiem azotu(V) w chlorku metylenu.
- otrzymywania kompleksu inkluzyjnego  $\gamma$ -cyklodekstryny z 2,4,6,8,10,12-heksanitro-2,4,6,8,10,12-heksaazaizowurcytanem (CL-20):
  - reakcja  $\gamma$ -CD z CL-20 w środowisku wodno-acetonowym; stosunek molowy reagentów 1:1,
  - reakcja  $\gamma$ -CD z CL-20 w środowisku wodnym; stosunek molowy reagentów 1:1,
  - reakcja  $\gamma$ -CD z CL-20 w środowisku wodnym; stosunek molowy reagentów 1:2.
- otrzymywania znitrowanego kompleksu inkluzyjnego  $\gamma$ -CD z CL-20:
  - nitrowanie za pomocą 100% kwasu azotowego(V).
- otrzymywania wysokoenergetycznego polimeru na bazie kompleksu  $\gamma$ -CD z CL-20:
  - $\gamma$ -cyklodekstryna-epichlorohydryna (EPI, ECH) – nierozpuszczalny w wodzie,
  - $\gamma$ -cyklodekstryna-diizocyjanian heksametylenu (HDI) – nierozpuszczalny w wodzie,
  - $\gamma$ -cyklodekstryna-epichlorohydryna stosunek (1:3) – rozpuszczalny w wodzie,
  - $\gamma$ -cyklodekstryna-epichlorohydryna stosunek (1:10) – rozpuszczalny w wodzie.
- otrzymywania paliw raketowych z dodatkiem estrów azotanowych cyklodekstryn:  $\gamma$ -CDN,  $\gamma$ -CDN/CL-20 i CL-20.

Otrzymane paliwa raketowe z dodatkiem  $\gamma$ -CDN,  $\gamma$ -CDN/CL-20, CL-20 porównano z klasycznym paliwem heterogenicznym opartym na chloranie(VII) amonu i polibutadienie zakończonym grupami hydroksylowymi (HTPB), formułując konstruktywne wnioski.

Zakres rozprawy przedstawiono w sposób obszerny ale przejrzysty i wyczerpujący.

### 3. Ogólna charakterystyka rozprawy

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska liczy 197 stron; zawiera 75 rysunków i 44 tabele. W pracy zachowano prawidłowe proporcje między częścią teoretyczną – przeglądem literatury (ok. 1/4 objętości pracy) i częścią eksperymentalną. W bibliografii (232 pozycje) przewagę (93%) stanowią publikacje obcojęzyczne, z czego 28% to pozycje literaturowe z ostatnich 10 lat.

### 4. Ocena merytoryczna rozprawy

#### Metodyka pracy

Doktorantka przedstawiła charakterystykę paliw raketowych i szczegółowo przeanalizowała, w oparciu o dane literaturowe, właściwości cyklodekstryn będących przedmiotem niniejszej rozprawy. Zwróciła uwagę na szerokie spektrum ich zastosowania, sposoby nitrowania, polimeryzacji i możliwość tworzenia kompleksów z materiałami wysokoenergetycznymi.

W warunkach laboratoryjnych, przy użyciu typowych zestawów do reakcji (kolba trójszyjna, termometr, wkraplacz i mieszadło) i zgodnie z przyjętym sposobem, otrzymywano kompleks inkluzyjny  $\gamma$ -CD z CL-20, związki nitrowe  $\gamma$ -CD, nitrowe kompleksy inkluzyjne  $\gamma$ -CD z CL-20, wysokoenergetyczne polimery na bazie kompleksu  $\gamma$ -CD z CL-20, nitrowe pochodne polimeru  $\gamma$ -CD i kompleksy znitrowanego polimeru  $\gamma$ -CD z CL-20.

W celu identyfikacji oraz zbadania właściwości otrzymanych związków przeprowadzono analizy instrumentalne w oparciu o metodę:

- Spektroskopii w podczerwieni FTIR z transformatą Fouriera (FTIR – ang. Fourier Transform Infrared Spectroscopy) na urządzeniu NICOLET 6700 FT-IR z przystawką SMART i TR firmy Thermo Scientific.
- Spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego protonów ( $^1\text{H}$  NMR) (NMR – ang. Nuclear Magnetic Resonance) przy pomocy aparatu Varian Mercury System. Badania wykonano w temperaturze 25 °C przy częstotliwości 500 MHz.
- Termograwimetryczną (TGA – ang. Thermogravimetric Analysis) za pomocą aparatu SDT Q600 firmy TA Instruments. Gazem inertnym był azot.
- Różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC – ang. Differential Scanning Calorimetry) przy użyciu kalorymetru przepływowego Q2000 firmy TA Instruments. W pomiarach stosowano aluminiowe naczynka hermetyczne.

- Pomiaru gęstości, który przeprowadzano za pomocą gazowego piknometru helowego Micromeritics Accu Pyc II 1340. Pomiary wykonywano w temperaturze 27 °C z dokładnością do 0,01 g·cm<sup>-3</sup>.
- Analizy elementarnej na analizatorze UNICUBE (Elementar Analysensysteme GmbH) dla określenia względnej zawartości pierwiastków (C, H, N, O) wybranych związków. Próbkę spalano i analizowano produkty spalania (C, H, N).

Przy pomocy programu Thermokinetics 3.1 NETZSCH wyznaczano parametry kinetyczne rozkładu badanych układów. Metodą izokonwersyjną Friedmana (zgodnie z zaleceniami Międzynarodowej Konfederacji Analizy Termicznej i Kalorymetrii ICTAC – ang. International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry) wyznaczano pozorną energię aktywacji aEa.

Rozpuszczalność badanych próbek w rozpuszczalniku przeprowadzano w oparciu o wizualną ocenę – jak po 12 godzinach, pozostawiony w temp. pokojowej, dany osad zachował się (czy się rozpuścił w badanej substancji).

Wrażliwość na bodźce mechaniczne wyznaczano: na aparacie Peters'a metodą Koenena – wrażliwość na tarcie a przy użyciu młota Kast'a – wrażliwość na uderzenie.

Kolejnym (końcowym) etapem pracy było wytworzenie paliw raketowych. W laboratoryjnym mieszalniku planetarnym wykonywano partie paliwa heterogenicznego na bazie CL-20,  $\gamma$ -CDN lub  $\gamma$ -CDN/CL-20 oraz HTPB i AP (chloran(VII) amonu). Surowce odważano i dodawano w odpowiedniej proporcji, konfiguracji i etapie mieszania.

Przy użyciu zestawu do zalewania, przygotowaną masę (o określonym składzie) odlewano do formy, wygrzanej przez 4 godziny w suszarce do sieciowania paliwa, formując próbki. Gotową – utwardzoną masę próbek, po wyjęciu z formy i ostudzeniu przeznaczano do dalszych badań.

Przeprowadzono pomiar gęstości otrzymanego paliwa, którego szybkość palenia wyznaczano spalając, przygotowane próbki paliwa, w laboratoryjnym silniku raketowym.

Przy użyciu bomby kalorymetrycznej na kalorymetrze KL-12Mn2 dokonywano pomiaru ciepła spalania, po uprzedniej kalibracji bomby (wykonywano trzy pomiary ciepła spalania dla prochu wzorcowego o ciepłe spalania 4914 J/g).

Rozkład wielkości cząstek AP, CL-20, HMX (oktogen) i ADN (sól amonowa dinitroaminy) mierzono metodą dyfrakcji laserowej przy użyciu analizatora Malvern Mastersizer 3000 (możliwość pomiaru cząstek w zakresie 0,01 – 3500  $\mu$ m).

Na maszynie wytrzymałościowej Instron 3366 badano wytrzymałość na rozciąganie, odpowiednio przygotowanych próbek. Wymiar i kształt był zgodny z wymaganiem JANNAF (z próbki odlanego paliwa wycinano prostopadłościan, z którego otrzymywano zwymiarowaną kształtkę przy pomocy prasy i wycinaka).

Przeprowadzono również badania wrażliwości na tarcie i uderzenie.

Biorąc pod uwagę: dobór tematu, problem badawczy, cel rozprawy jak również zastosowane metody i uzyskane wyniki, wyrażam przekonanie, że:

- rozpatrywany problem stanowi zagadnienie naukowe w dyscyplinie „Inżynieria Chemiczna” – synteza nowych materiałów wysokoenergetycznych o zmniejszonej wrażliwości na bodźce mechaniczne, większej stabilności i energii niż dotychczas stosowane; w szczególności w stosunku do paliw raketowych,
- cel rozprawy obejmujący otrzymanie nowych materiałów wysokoenergetycznych na bazie cyklodekstryn o wspomnianych cechach został rozwiązany poprawnie,
- poprawnie dobrano i zastosowano metody badawcze,
- poprawna jest interpretacja uzyskanych wyników – w przypadku tej pracy podkreślić należy szeroki wachlarz zastosowanych metod analitycznych do identyfikacji i zbadania właściwości zsyntezowanych i znitrowanych związków, otrzymanych polimerów oraz paliw raketowych na bazie tych substancji.

#### **Zagadnienia naukowe rozwiązane samodzielnie przez Doktorantkę**

Rozdział 4 z licznymi podrozdziałami i paragrafami to najważniejsza część rozprawy – stanowi rezultat samodzielnej pracy Doktorantki. Przedstawia wyniki pracy, do których należą:

- opis przyjętej metodyki badań laboratoryjnych i aparatury badawczej,
- opracowanie różnych konfiguracji syntezy  $\gamma$ -CD,  $\gamma$ -CD z CL-20, nitrowania, otrzymywania polimerów, kompleksów,
- wykonanie licznych analiz instrumentalnych potwierdzających budowę otrzymanych związków.

Dodatковым wartościowym elementem pracy jest otrzymanie paliw raketowych z dodatkiem zsyntezowanych substancji oraz wyjaśnienie rozbieżności uzyskanych parametrów w stosunku do porównywanych paliw raketowych.

### **Prawidłowość rozważań, uzyskanych wyników i wniosków**

W pracy został sformułowany problem badawczy i postawiony cel rozprawy.

Został sformułowany następujący cel naukowy pracy – opracowanie wydajnej metody otrzymywania nowych materiałów wysokoenergetycznych na bazie cyklodekstryn, które posiadają lepsze parametry bezpieczeństwa i użytkowe w stosunku do dotychczasowych kompozycji – zmniejszona wrażliwość na bodźce mechaniczne, większa stabilność i powtarzalność oraz większa energia w stosunku do paliw raketowych.

Wybrane metody identyfikacji syntezowanych substancji oraz oznaczenia istotnych parametrów bezpieczeństwa i użytkowych a także analiza danych eksperymentalnych pozwoliły uzyskać wiarygodne wyniki i osiągnąć postawiony cel.

### **Ocena znajomości przedmiotu zagadnienia przez Doktorantkę i uwagi krytyczne**

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska liczy 197 stron. W pracy dokonano szczegółowego przeglądu literatury stanowiącego 42 strony. W bibliografii zawierającej 232 pozycje około 28% stanowią publikacje z ostatnich dziesięciu lat.

Doktorantka podkreśla, że opisane w literaturze informacje na temat cyklodekstryn są obszerne. Jednak badań nad estrami azotanowymi tych substancji jest niewiele.

Szeroki aspekt zastosowania cyklodekstryn w różnych dziedzinach i ich właściwości mają, zdaniem Doktorantki, możliwość użycia ich jako składnika paliw raketowych.

Złożoność zagadnień (synteza różnych konfiguracji cyklodekstryn) stanowiło wyzwanie do przeprowadzenia licznych badań i otrzymania (w efekcie końcowym) paliwa raketowego z zsyntezowanych związków, oceny wybranych parametrów bezpieczeństwa i użytkowych oraz wypracowanie metod analizy wymagało dużej wiedzy Doktorantki.

Doktorantka wypracowała procedurę badawczą i potwierdziła jej przydatność.

### **5. Uwagi dyskusyjne i wątpliwości**

Po przeczytaniu ocenianej rozprawy doktorskiej nasuwają mi się pytania.

Na str. 121 pracy użyto skrótu parametrów: SADT i ADT<sub>24</sub>. W pracy nie podano wcześniej ich wyjaśnienia. Wiadomo, że ma to związek z temperaturą bezpiecznego prowadzenia procesów chemicznych.

1. Proszę o wytłumaczenie i przybliżenie znaczenia określenia tych parametrów.

Na str. 164 pracy, przy opisie wytrzymałości na rozciąganie, podano, że wymiar i kształt próbek przeznaczonych do badań był zgodny z wymaganiami JANNAF (Joint Army Navy NASA Air Force).

2. Proszę zaprezentować jakie to są gabaryty.

Pani praca polegała na opracowaniu syntezy nowych materiałów wysokoenergetycznych. Wiemy, że w przypadku takich prac zwraca się uwagę na aspekt środowiskowy i ekonomiczny. Moje pytania brzmią:

3. Jak wpłynie na środowisko (czy nie będzie nadmiernego obciążenia) synteza proponowanych przez Panią materiałów?
4. Czy próbowała Pani ocenić koszt otrzymywania nowych materiałów – na ile wytworzenie paliwa na bazie tych materiałów wpłynie na cenę w stosunku do wytworzenia klasycznego paliwa heterogenicznego?

## 6. Uwagi szczegółowe i redakcyjne

Rozprawa została bardzo starannie zredagowana przez Doktorantkę, ale nie uniknęła jednak drobnych błędów redakcyjnych:

- str. 39 – (wiersz 6g) jest „... z ich własności”, powinno być „... z ich właściwości”,
- str. 52 – (wiersz 16g) jest „azotowym (V) ...”, powinno być „azotowym(V) ...”,
- str. 55 – (wiersz 11g) jest „CD [194-203][204]”. powinno być „CD [194-204]”,  
(wiersz 14g) jest „... mieszano przez całą noc w”, powinno być „... pozostawiono do wymieszania na noc w”,
- str. 65 – (wiersz 15g) jest „...  $\gamma$ -CD.240”, powinno być „...  $\gamma$ -CD.”,
- str. 94 – (wiersz 12g) jest „... wzięto 10 g ...”, powinno być „... użyto 10 g ...” lub „... zastosowano 10 g ...”,
- str. 101 – (wiersz 4g) – jw.,
- str. 110 – (wiersz 6d) jest „... z0,5 °C·min<sup>-1</sup> ...”, powinno być „... z 0,5 °C·min<sup>-1</sup> ...”,
- str. 121 – (wiersz 1d) jest „SADT i ADT24.”, powinno być „SADT i ADT<sub>24</sub>.”,
- str. 132 – (wiersz 11g) jest „... mieszano w temperaturze pokojowej przez całą noc”. powinno być „... pozostawiono do wymieszania w temperaturze pokojowej na noc.”,
- str. 141 – (wiersz 15d) jest „... posiadają mniejszą gęstości...”, powinno być „... posiadają mniejsze gęstości...”,
- str. 151 – (wiersz 2d) jest „... mieszano przez całą noc...”, powinno być „... pozostawiono do wymieszania na noc...”,
- str. 152 – (wiersz 5g) jest „... wziętego do reakcji.”, powinno być „... użytego do reakcji.”,
- str. 170 – Rys. 71 – brak oznaczeń jednostek i wielkości fizycznych osi OX i OY.

Zawarte w recenzji uwagi nie pomniejszają wartości wyników osiągniętych przez Doktorantkę – jest ich niewiele i mogą być pomocne w rozwoju dalszej pracy naukowej.

## 7. Podsumowanie i wnioski końcowe

Podjęcie tematu badawczego i założenia rozprawy doktorskiej uważam za celowe, prawidłowo uzasadnione i mieszczące się w dyscyplinie Inżynieria chemiczna.

Doktorantka wykazuje bardzo dobrą wiedzę na temat wykonywania syntez chemicznych oraz bardzo dobrą znajomość metodyki pomiarowej.

Dowodła umiejętności samodzielnego formułowania problemów naukowych oraz prowadzenia badań dla ich rozwiązania wraz z analizą i prezentowaniem wyników.

**W moim przekonaniu, przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska mgr inż. Agnieszki JANSON pt. „*Synteza nowych materiałów wysokoenergetycznych na bazie cyklodekstryn*”, przygotowana pod opieką promotora – dr hab. inż. Pawła Maksimowskiego, profesora Politechniki Warszawskiej, spełnia wszystkie warunki i wymagania stawiane rozprawom doktorskim w rozumieniu Ustawy z dnia 20 lipca 2018 roku Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. 2018 poz. 1668).**

**Wnioskuje o przyjęcie rozprawy przez Radę Naukową Dyscypliny Inżynieria Chemiczna Politechniki Warszawskiej i dopuszczenie jej Autorki do publicznej obrony.**

