

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 26.03.2024

Recenzja
rozprawy doktorskiej zatytułowanej
**„Synteza i badanie właściwości wysokoenergetycznych alkilopochodnych
nitroguanidyny”**
wykonanej przez **mgr. inż. Mateusza Piotra Gratzkego**
pod opieką naukową **prof. dr. hab. inż. Stanisława Cudziły**

Recenzja została wykonana na podstawie pisma Pana prof. dr. hab. inż. Krzysztofa Czupryńskiego Dziekana Wydziału Nowych Technologii I Chemii Wojskowej Akademii Technicznej z dnia 19 lutego 2024 roku.

A. Omówienie rozprawy

Postęp w dziedzinie materiałów wybuchowych (MW) w porównaniu z innymi gałęziami nauki czy przemysłu jest bardzo powolny. Zarówno w przemyśle wydobywczym jak i zbrojeniowym nowy materiał wybuchowy, który znajduje szerokie zastosowanie, opracowywany jest co kilkadziesiąt lat. Najbardziej nowoczesne środki strzałowe wykorzystywane w górnictwie – materiały wybuchowe emulsyjne – zostały opracowane przez Bluhma w roku 1969. Również daty wynalezienia MW mających obecnie priorytetowe znaczenie w technice wojskowej są bardzo odległe. Trotyl, heksogen i oktogen zostały po raz pierwszy otrzymane odpowiednio w latach: 1863, 1897 i 1941.

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 dwoma 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. Szczególnie bardzo ważne byłoby opracowanie zamiennika trotylu, który obok niewątpliwych zalet: dostępność surowców, prostota produkcji i niska cena, ma również wady: negatywne oddziaływanie na organizm człowieka przy długiej ekspozycji (pylenie lub pary) a głównie bardzo wysoki stopień obciążenia środowiska naturalnego odpadami powstającymi podczas procesu technologicznego. ***.Dlatego uważam, że podjęty przez Doktoranta temat, obejmujący syntezę i właściwości alkilopochodnych nitroguanidyny w aspekcie zastąpienia trotylu w topliwych mieszaninach wybuchowych, jest bardzo aktualny i obok aspektów poznawczych, ma potencjalne znaczenie użytkowe.***

Zasadnicza część pracy zawiera 177 stron i jest uzupełniona 31 stronicowym suplementem, obejmuje 67 tabel i jest ilustrowana 113 rysunkami. Ma standardowy, dla tego typu dysertacji podział na dwa podstawowe rozdziały: część literaturowa i część eksperymentalną. Oddzielne rozdziały zawierają: wstęp, hipotezę badawczą i cel pracy, podsumowanie i wnioski, cytowaną literaturę oraz już wspomniany suplement.

W krótkim „Wstępie” Doktorant porównuje różnice w podejściu „akademickim” i „przemysłowym” do poszukiwania nowych materiałów wybuchowych. Podkreśla wady trotylu i jednocześnie uwypukla zalety, które determinują jego szerokie zastosowanie w technice wojskowej, pomimo że w niektórych państwach (USA) opracowano już jego zamienniki. Na zakończenie konstatuje, że zainteresowanie zamiennikami trotylu wciąż rośnie,

Drugi rozdział dysertacji zatytułowany „Część literaturowa” zawiera: metody elaboracji amunicji, charakterystykę topliwych materiałów wybuchowych oraz nitroguanidyny w aspekcie substancji o właściwościach wybuchowych i substratu w syntezie nowych związków wysokoenergetycznych. W ramach przeglądu metod elaboracji amunicji przedstawia trzy jej podstawowe sposoby realizacji: zalewanie, prasowanie na prasach hydraulicznych i za pomocą tłoczni ślimakowej. Omówienie właściwości tradycyjnych topliwych materiałów wybuchowych obejmuje cztery wybuchowe MW: kwas pikrynowy (MW aktualnie o znaczeniu historycznym), 2,4,6-trinitroanizol, trotyl i 2,4-dinitroanizol oraz ich kompozycje z różnymi dodatkami. Autor również charakteryzuje mieszaniny: eutektycznych soli, z niewybuchową topliwą matrycą i osnową polimerową. Następnie przechodzi do omówienia trendów rozwojowych w dziedzinie topliwych MW, przedstawiając wybrane właściwości

między innymi: nitropochodnych azetyny i azoli, metylowych pochodnych 5-nitrotetrazolu, oksazyn, pochodnych oksadiazoli i ich tlenków, analogów ciekłych azotanów alkoholi, oraz fluorowanych nitrobenzenów. Doktorant opisuje również funkcjonalizację rdzenia cząsteczki krótkimi grupami alkilowymi, fluorodinitroalkilową i metyldinitroalkilową prowadzące do uzyskania niskotopliwych związków. W podsumowaniu tego elementu dysertacji zestawia wymagania dotyczące reakcji chemicznych, jakie należy spełnić i jakich należy unikać, aby otrzymać niskotopliwy materiał wysokoenergetyczny akceptowalny z technologicznych i użytkowych warunków. Jednak wybór nitroguanidyny jako substancji wyjściowej do otrzymania niskotopliwego MW nie wynika bezpośrednio z wymienionych przesłanek, ale jak podkreśla Autor z uwagi zawartej w rozdziale 2.3.7.

Z punktu widzenia realizacji pracy najważniejszymi rozdziałami części literaturowej są dotyczące problematyki nitroguanidyny. Doktorant w ich ramach przedstawia metody otrzymywania nitroguanidyny z azotanu(V) guanidyny, jej właściwości i zastosowanie. Następnie analizuje drogi wykorzystania nitroguanidyny i jej pochodnych w syntezie związków wybuchowych. Zestawia efekty reakcji nitroguanidyny z aminami alifatycznymi, formaldehydem, urotropiną i glioksałem oraz soli alkalicznych nitroguanidyny, nitroguanylacji i z wykorzystaniem aminonitroguanidyny.

W Części III rozprawy definiuje hipotezę badawczą zakładającą, że alkilowanie nitroguanidyny umożliwi otrzymanie niskotopliwego wysokoenergetycznego związku chemicznego, stanowiącego zamiennik trotylu a jednocześnie mniej od niego wrażliwego na bodźce zewnętrzne. Przedstawia również wypływający z hipotezy cel pracy i kolejne etapy jej realizacji.

Drugim podstawowym rozdziałem pracy jest „Część eksperymentalna”. Autor pracy omawia stosowane metody badawcze: spektroskopię w podczerwieni, spektroskopię magnetyczną rezonansu jądrowego protonów, spektroskopię Ramanowską, analizę termogravimetryczną, skaningową kalorymetrię różnicową, analizę elementarną oraz wyznaczanie temperatury topnienia, ciepła spalania i detonacji, gęstości, wrażliwości na tarcie i uderzenie, składu granulometrycznego, zdolności do detonacji, prędkości i ciśnienia detonacji. Opisuje również metodę Kamleta, którą zastosował do wyznaczania parametrów detonacji otrzymanych alkilopochodnych nitroguanidyny.

Następnie analizuje możliwe metody syntezy alkilonitroguanidyn i do pierwszego etapu prac preparatywnych wybiera transaminację. Najpierw syntetyzuje i rekrytalizuje nitroguanidynę, którą później stosuje w reakcji transaminacji z siedmioma alkiloaminami. Ze względu na dużą liczbę możliwych do optymalizacji parametrów do przeprowadzenia pełnej optymalizacji procesu syntezy wybiera n-propylonitroguanidynę (PrNQ), co było głównie podyktowane danymi literaturowymi. Chociaż w kolejnym podpunkcie 3.4, relacjonuje optymalizację warunków syntezy innych alkiloguanidyn. Optymalizacja procesu syntezy PrNQ polegała na wyznaczeniu zależności wydajności reakcji od temperatury przy różnych czasach jej prowadzenia. Dla wszystkich otrzymanych alkiloguanidyn Doktorant przeprowadził analizy i badania właściwości zestawionymi powyżej metodami eksperymentalnymi. Ostatnim etapem prac doświadczalnych, relacjonowanych w tym rozdziale, było wyznaczenie zdolności do detonacji n-propylonitroguanidyny, które w warunkach eksperymentu dało wynik ujemny. Należało się tego spodziewać, ponieważ nitroguanidyna ma niską zdolność do detonacji, szczególnie przy wysokich gęstościach, a wprowadzanie grup alkilowych powoduje przesunięcie bilansu tlenowego w stronę bardziej ujemnych wartości.

Niskie parametry detonacyjne otrzymanych alkilonitroguanidyn oszacowane metodą Kamleta były asumptem dla modyfikacji otrzymanych związków przez przyłączenie do nich prostych grup eksplozoforowych. Eksperymenty były prowadzone w kierunku syntezy pochodnych nitroksyalkilowych, azydoalkilowych i nitroalkilowych. Inną formą modyfikacji było otrzymanie (hydroksymetylo)nitroguanidyny (HMNQ). Ten ostatni związek Autor dysertacji otrzymał dwoma metodami przedstawionymi w patentach, a następnie wykonał optymalizację procesu syntezy. Zmiennymi w procesie optymalizacji była temperatura, czas reakcji i stosunek masowy nitroguanidyny do formaldehydu. Zastosował również HMNQ do otrzymania dwóch związków. Analogicznie jak wcześniej przeprowadził analizy i badania parametrów zsyntetyzowanych związków oraz oszacował parametry detonacyjne metodą Kamleta. Otrzymanie kilkudziesięciogramowej próbki (hydroksymetylo)nitroguanidyny umożliwiło przeprowadzenie badań zdolności do detonacji, która w warunkach eksperymentu dały wynik pozytywny..

Rezultaty eksperymentów przedstawionych w rozdziałach IV.3 i IV.4 były podstawą do wytypowania n-propylonitroguanidyny do kolejnych badań, których

celem było określenie właściwości mieszanin tego związku z kruszącymi materiałami wybuchowymi. Została wyznaczona kompatybilność PrNQ z wybranymi kruszącymi MW oraz ich rozpuszczalność w PrNQ. Wychodząc z uzyskanych danych doświadczalnych Doktorant do ostatniego etapu eksperymentów wytypował wstępnie mieszaninę PrNQ-heksogen 30:70. Ze względu na jej potencjalnie złą lejność w warunkach przemysłowych, wykonał modyfikację jakościową i ilościową składu polegającą na zmniejszeniu zawartości fazy stałej (bimodalny heksogen 65%) oraz dodatku wosku carnauba (4,95%) i lecytyny (0,05%). Następnie przeprowadził badania jej stabilności termicznej, zdolności do detonacji, prędkości i ciśnienia detonacji, zdolności do przejścia palenia w wybuch oraz ciepła detonacji. Wykonał obliczenia, za pomocą kodu CHEETAH, parametrów detonacyjnych w porównaniu z do trotylu i PrNQ.

W części V Autor przedstawił podsumowanie i wnioski końcowe. Uważam, że w tym rozdziale powinien być wyeksponowany dokładny skład mieszaniny wybuchowej PRX-1M, której opracowanie jest jednym z najważniejszych osiągnięć Autora. Zaproponował również kierunki dalszych badań, które polegałyby na poszukiwaniu układów eutektycznych alkiloguanidyn lub dodatków stopowych umożliwiających obniżenia temperatury procesu odlewania do poziomu 80-85 °C.

Cytowana w rozprawie bibliografia jest bardzo obszerna i zawiera 165 pozycji, ściśle dotyczących zagadnień poruszanej w recenzowanej dysertacji, a jednocześnie będących podstawą teoretyczną do realizacji poszczególnych etapów prac eksperymentalnych. Przywołane pozycje są w większości angielskojęzyczne, opublikowane w czasopismach naukowych głównie z tzw. „listy filadelfijskiej”. Część została opublikowana w XXI wieku, co świadczy o aktualności tematyki zrealizowanej pracy

B. Ogólna ocena rozprawy

Najważniejszą częścią recenzowanej pracy są trzy rozdziały (IV.3-IV.5) zawierające wyniki badań laboratoryjnych. Uważam, że nie było konieczności realizacji eksperymentów zawartych w rozdziale IV.4, ponieważ wyniki badań zawarte w rozdziale IV.3 były wystarczające do opracowania finalnego składu mieszaniny wybuchowej PRX-1M. Jednak nie jest to zarzut, ale wyeksponowanie pracowitości i inwencji Autora dysertacji ukierunkowanych na poszukiwanie jeszcze

lepszego rozwiązania - MW o wyższych parametrach detonacyjnych. Doktorant zrealizował założone cele pracy. Aby je osiągnąć wykonał bardzo dużą liczbę syntez obejmujących otrzymywanie szeregu alkilonitroguanidyn i oraz ich pochodnych funkcjonalizowanych grupami energetycznymi. Do identyfikacji powstałych związków i określenia ich właściwości zastosował zróżnicowane metody badawcze. Metodami spektroskopowymi udowodnił ich formowanie. Wyznaczył podstawowe właściwości fizykochemiczne i wrażliwości na bodźce mechaniczne. Wykorzystując jedną z otrzymanych alkilognitroguanidyn (n-propylonitroguanidynę) opracował oryginalny skład topliwego materiału wybuchowego analogicznego do kompozycji B.

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

C. Uwagi dyskusyjne i krytyczne

Podczas przygotowywania wielostronicowej dysertacji Doktorant nie ustrzegł się drobnych błędów i uchybień, z których według mnie najistotniejsze zostały wymienione poniżej:

- w jednym przypadku (str. 8) stosuje nieprawidłowy zapis nazwy azotanu(V) amonu wstawiając spację pomiędzy nazwą a stopniem utlenienia; również kilkakrotnie nie stosuje spacji pomiędzy wartością a jednostką;
- str. 11, nie jest dla mnie jasne co Autor rozumie przez sformułowanie „...każda z metod posiada wady i zalety sprawiające, iż w specyficznych zastosowaniach może być niemożliwa do zastąpienia.”;
- w tytułach tabel np. 2, 5, 8, 10-15 itd. powinny być odnośniki do literatury;
- str. 100, według mnie w tabelach 39 i 55 (str. 137) powinny się znaleźć bilanse tlenowe charakteryzowanych związków, ponieważ Autor powołuje się na nie, stosując niefortunne (żargonowe) określenia: „gorszy” (str. 100) „lepszy” (str. 137);
- str.149, w tabeli 59 powinna być „twardość” a nie „gęstość”;

- str. 159, tabela 64, zastosowane jest określenie „*Obliczona prędkość detonacji*” co sugeruje niezgodnie z rzeczywistością, że jest ona oszacowana teoretycznie; wartości prędkości detonacji nie powinno się podawać z niedokładnością do 1 m/s a odległości od czujnika startowego z niedokładnością 0,01 mm;
- str. 163, tabela 67 zawiera wyniki numerycznych szacowań parametrów detonacyjnych trotylu, PrNQ i PRX-1M, uważam, że biorąc pod uwagę fakt zawartości w PRX-1M 65% heksogenu należałoby go porównać do kompozycji B, co zresztą Autor robi w przypadku pomiarów twardości (str. 149) i prędkości detonacji (str. 159);
- str. 170-177, w bardzo obszernej „Bibliografii” w przypadku tytułów angielskich oraz czasami polskich Autor stosuje zróżnicowany zapis, wielkimi lub małymi literami, a w niektórych pozycjach (np.: [1], [45], [46], [52]) wstawia „vol.”.

D. Wniosek końcowy

Przedstawiona do recenzji rozprawa jest dowodem bardzo wysokich umiejętności preparatywnych i posługiwania się przez Doktoranta szerokim spektrum metod badawczych oraz jego zaangażowania w realizację prac laboratoryjnych. Jest oryginalnym opracowaniem wnoszącym wkład w poszerzenie znajomości zagadnień dotyczących syntezy alkilopochodnych nitroguanidyny oraz ich właściwości, szczególnie temperatur topnienia, wrażliwości i parametrów detonacyjnych. Może mieć również znaczenie użytkowe, ponieważ opracowany przez Autora dysertacji materiał wybuchowy PRX-1M predysponuje do zastąpienia kompozycji B zawierającej jako jeden z podstawowych składników trotyl, którego wady przedstawiłem wcześniej. Problematyka pracy mieści się ściśle w zakresie dyscypliny *nauki chemiczne*.

Recenzowana praca doktorska pt.: „**Synteza i badanie właściwości wysokoenergetycznych alkilopochodnych nitroguanidyny**” spełnia warunki określone w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. - Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2013 r. poz. 742 z późn. zm.) i zwracam się o dopuszczenie **mgr. inż. Mateusza Piotra Gratzkego** do kolejnych etapów przewodu doktorskiego.



