



Bydgoszcz, dnia 3 lipca 2017 r.

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgra inż. Rafała Pawła Strzelczyka
na temat
„Synteza i badanie właściwości nowych barwnikowych jednoskładnikowych inicjatorów
polimeryzacji rodnikowej”
wykonanej w Instytucie Technologii Polimerów i Barwników Politechniki Łódzkiej
pod kierunkiem dra hab. Radosława Podsiadłego**

opracowana na zlecenie Pani Dziekan Wydziału Chemicznego Politechniki Łódzkiej

Przedłożona do oceny rozprawa doktorska dotyczy opracowania nowych efektywnych inicjatorów polimeryzacji rodnikowej akrylanów działających w zakresie światła widzialnego. Pomimo licznych doniesień literaturowych z dziedziny inicjatorów jest to niezwykle aktualna tematyka, z uwagi na powszechne i szerokie stosowanie techniki fotoutwardzania w wielu nowoczesnych gałęziach przemysłu. Rola barwników w projektowaniu nowych fotoinicjatorów jest bardzo istotna, gdyż dają one możliwość przesunięcia czułości inicjatora do widzialnego zakresu widma i stosowania w procesie tworzenia powłok polimerowych bezpieczniejszych i tańszych źródeł światła niż te powszechnie stosowane w technologiach UV.

Rozprawa licząca 89 stron podzielona jest na następujące rozdziały: spis publikacji stanowiących rozprawę, cel pracy, komentarz do rozprawy doktorskiej, publikacje stanowiące podstawę rozprawy doktorskiej, podsumowanie i wnioski, spis publikacji i referatów, streszczenie w języku polskim, streszczenie w języku angielskim i bibliografię.

Doktorant w punkcie 2 sformułował cel swojej pracy, który konsekwentnie realizował poprzez syntezę i badanie możliwości zastosowania barwników będących pochodnymi 1,4-naftochinonu, benz[cd]indol-2(1H)-onu oraz 7H-benzimidazo[2,1-a]benz[de]izochinolin-7-onu jako inicjatorów polimeryzacji rodnikowej akrylanów inicjowanej światłem widzialnym.

W punkcie „Komentarz do rozprawy doktorskiej” Pan mgr inż. Rafał Strzelczyk przedstawił zagadnienia dotyczące podjętego w rozprawie problemu badawczego. Opisał proces polimeryzacji rodnikowej, tworzenie centrów aktywnych w procesie fotopolimeryzacji oraz przykłady różnych fotoinicjatorów. Na koniec omówił zastosowanie barwników w układach fotoinicjujących wyraźnie zaznaczając, że wymagają one stosowania dodatkowych związków w charakterze koinicjatora. Podsumowując, przedstawiona w sposób rzetelny analiza źródeł i stanu wiedzy opracowana na podstawie 158 artykułów naukowych, z czego ponad 70 opublikowanych po roku 2010, świadczy o bardzo dobrym przygotowaniu Autora do prowadzenia prac naukowych i realizacji zamierzonych badań.

Podstawę rozprawy doktorskiej stanowi zbiór 3 artykułów opublikowanych w czasopiśmie o zasięgu międzynarodowym i współczynniku oddziaływania IF 1,107 (Coloration Technology 2015, 2016 oraz 2017), które zostały przedstawione w punkcie 4 pracy. Prace te oceniane już były od strony



merytorycznej przez recenzentów. Zgodnie z Ustawą o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki z dnia 14 marca 2003 r. taka forma rozprawy doktorskiej jest dopuszczalna, pod warunkiem, że zostaną złożone stosowne oświadczenia współautorów wspólnych prac. Mgr inż. Rafał Strzelczyk wraz ze swoim opiekunem naukowym dr. hab. Radosławem Podsiadły są jedynymi autorami publikacji z lat 2015 i 2017. Współautorem publikacji z roku 2016 jest również Pan Radosław Michalski. Należy zwrócić uwagę, że we wszystkich zaprezentowanych artykułach Pan Rafał Strzelczyk jest pierwszym autorem. Z oświadczeń współautorów otrzymanych w dniu 3 lipca 2017 r. wynika, że ich wkład w powstanie tych prac nie był wiodący (odpowiednio 30-40% oraz 10%) i ograniczał się do doradztwa i konsultacji naukowych oraz rejestracji widm masowych. Tak więc wymogi formalne określone w ww. ustawie zostały spełnione.

W punkcie 5 „Podsumowanie i wnioski” dysertacji, Doktorant w sposób profesjonalny i szczegółowy przedstawił wyniki swoich badań wraz z ich interpretacją. Pracę badawczą rozpoczął od syntezy inicjatorów. Pierwsza grupa to pochodne 1,4-naftochinonu, kolejno benz[cd]indol-2(1H)-onu oraz 7H-benzimidazo[2,1-a]benz[de]izochinolin-7-onu. W sumie Doktorant opracował metody i wykonał syntezy 12 nowych barwników.

W kolejnym etapie określił właściwości spektralne, fotofizyczne i elektrochemiczne nowych fotoinicjatorów. Dokonał pomiarów potencjałów utleniania i redukcji barwników oraz obliczył wartości energii Gibbsa dla procesu przeniesienia elektronu.

Następnie zsyntezowane związki zastosował jako fotoinicjatory polimeryzacji wolnorodnikowej akrylanów inicjowanej promieniowaniem z zakresu widzialnego. Pierwszymi zsyntezowanymi inicjatorami były pochodne 1,4-naftochinonu zawierające ugrupowania: tiolowe, tioalkilowe oraz tiokarboksylowe. Strukturę i stopień czystości otrzymanych związków potwierdził za pomocą spektroskopii ^1H NMR, spektrometrii mas oraz chromatografii cienkowarstwowej TLC. Do układu chromoforowego w pozycjach 2,3 wprowadzono następujące grupy: -SH (tiolową), - SCH_2COOH (karboksymetylenotiolową), - $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (2-hydroksyetyleno-1-tiolową) oraz - $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SH}$ (etyleno-1,2-ditiolową). Wydajność przeprowadzonych reakcji wynosiła od 60 do 88%. Zakres absorpcji inicjatorów mieścił się od 400 nm do około 600 nm. Ustalono, że wprowadzenie dwóch grup elektronoakceptorowych (karboksymetylenotiolowych) hypsochromowo przesunęło pasmo absorpcji o około 36 nm w porównaniu z barwnikiem zawierającym dwie grupy tiolowe. Barwnik posiadający dwie grupy 2-hydroksyetylenotiolowe posiada maksimum absorpcji przesunięte batochromowo o około 5 nm. Wykazano, że poprzez stosunkowo prostą chemiczną modyfikację grupy tiolowej możliwa jest zmiana właściwości spektroskopowych otrzymanych inicjatorów, co daje możliwość przesunięcia pasma absorpcji w żądanym kierunku, a w rezultacie pracę ze źródłami światła emitującymi promieniowanie o różnym zakresie fal.

Polimeryzację mieszaniny zawierającej 80% obj. triakrylanu lub akrylanu metylu i 20% obj. 1-metylo-2-pirolidonu prowadzono w atmosferze azotu. Jako źródło światła stosowano lampę ksenonową z filtrem



optycznym 490 ± 90 nm. Przebieg polimeryzacji monitorowano za pomocą spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera w czasie rzeczywistym, obserwując zanik wiązań podwójnych monomeru.

W przypadku akrylanu metylu mieszaninę polimeryzującą wraz z inicjatorem w ilości 1×10^{-4} M naświetlano w atmosferze azotu w czasie 60 min. Otrzymany polimer wytrącono za pomocą metanolu.

Wykazano, że szybkość polimeryzacji zwiększa się wraz ze wzrostem stężenia inicjatora i zależy od jego chemicznej struktury.

Ustalono również, że rodzaj podstawnika w pozycji 2,3 ugrupowania naftochinonowego wpływa na właściwości elektrochemiczne związku.

Opisane fotoinicjatory pełnią podwójną rolę: trypletowego sensybilizatora oraz donora atomu wodoru/donora elektronu, co umożliwia proces międzycząsteczkowego przeniesienia elektronu. Celem określenia warunków termodynamicznych przeniesienia elektronu, przy użyciu równania Rehma-Wellera, wyznaczone zostały wartości energii Gibbsa.

Ustalono, że w przypadku fotoinicjatora posiadającego grupę karboksymetylenotiolową rodniki inicjujące powstają w wyniku dekarboksylacji. Jest to zgodne z opisanymi w literaturze pochodnymi tioksantonu.

W przypadku inicjatorów z ugrupowaniami tiolowym i etyleno-1,2-tiolowym mechanizm tworzenia rodników jest bardziej złożony i przebiega poprzez międzycząsteczkowe przeniesienie atomu wodoru.

Wykazano, że 2,3-bis(karboksymetylenotio)-1,4-naftochinon najefektywniej inicjuje polimeryzację wolnorodnikową TMPTA dając stopień konwersji około 55%, co jest związane z szybką i nieodwracalną dekarboksylacją fotoinicjatora.

Wykazano, że pochodne 1,4-naftochinonu mogą znaleźć zastosowanie jako inicjatory polimeryzacji wolnorodnikowej akrylanów w zakresie światła widzialnego bez konieczności użycia koinicjatora, co znacznie obniża koszty zastosowania.

W dalszej części Doktorant wykonał syntezy kolejnych czterech nowych barwników pochodnych benz[cd]indol-2(1H)-onu zawierających podstawniki będące donorem atomu wodoru. Strukturę związków potwierdzono za pomocą spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego (^1H oraz ^{13}C), spektrometrii mas, analizy elementarnej oraz wyznaczając temperaturę topnienia. Czystość związków określono przy użyciu chromatografii cienkowsarstwowej. Do układu chromoforowego 8-bromo-2-okso-1,2-di-hydrobenzo[cd]indol-6-ylu wprowadzono identyczne podstawniki, jak w przypadku pochodnych 1,4-naftochinonu. Fotoinicjatory otrzymano z bardzo wysoką wydajnością od 87 to 95%.

Ustalono, że pochodne benz[cd]indol-2-(1H)-onu absorbują promieniowanie w zakresie 350 – 450 nm. Inicjator z grupą tiolową posiada najbardziej długofalowe pasmo absorpcji z maksimum około 389 nm (w metanolu). Obecność grupy etyleno-1,2-tiolowej powoduje niebieskie przesunięcie pasma absorpcji o około 12 nm. Maksimum fluorescencji inicjatorów występuje przy długości fali około 510 nm. Przesunięcie Stokesa wynosi od 106-145 nm. Wyznaczone zostały również wydajność kwantowa fluorescencji oraz czasy życia fluorescencji.

Polimeryzację mieszaniny zawierającej 80% obj. triakrylanu lub akrylanu metylu i 20% obj. 1-metylo-2-pirolidonu prowadzono w atmosferze azotu, jednocześnie rejestrując ilość wydzielanego ciepła. Jako



źródło światła stosowano lampę ksenonową z filtrem optycznym 415 ± 10 nm. Przeprowadzono również polimeryzację akrylanu metylu, a otrzymany polimer wytrącono za pomocą metanolu.

Wykazano, że efektywność inicjowania polimeryzacji TMPTA zależy od struktury pochodnej benz[cd]indol-2(1H)-onu oraz jej stężenia. Barwniki posiadające grupy etyleno-1,2-tiolową oraz tiolową i najniższe wartości potencjału redukcji stanu trypletowego, najszybciej inicjują polimeryzację triakrylanu a stopień konwersji monomeru wynosi 70-81% i mogą być stosowane jako inicjatory polimeryzacji rodnikowej w zakresie światła widzialnego. Przeprowadzone dodatkowo przez Autora obliczenia kwantowo-chemiczne, energii przeniesienia atomu wodoru wykazały, że dla tych barwników przyjmuje ona najniższe wartości.

Kontynuując badania Doktorant zsyntezował kolejną grupę inicjatorów, będących pochodnymi 7H-benzimidazo[2,1-a]benz[de]izochinolin-7-onu, zawierających takie same podstawniki jak związki opisane powyżej. Strukturę i stopień czystości związków potwierdził stosując te same metody analityczne, co w przypadku poprzednio opisanych inicjatorów. Wydajność reakcji stanowiła od 75 to 89%.

Ustalono, że pochodne 7H-benzimidazo[2,1-a]benz[de]izochinolin-7-onu absorbują promieniowanie w zakresie 400 – 500 nm, a wprowadzenie grup: tiolowej, tioalkilowej i tiokarboksyłowej powoduje batochromowe przesunięcie pasma absorpcji w porównaniu z niepodstawioną pochodną 7H-benzimidazo[2,1-a]benz[de]izochinolin-7-onu. Wprowadzenie grupy 2-hydroksyetyleno-1-tiolowej (-SCH₂CH₂OH) wywołuje największe, tj. o około 70 nm czerwone przesunięcie pasma absorpcji. Najmniejszy efekt batochromowy ma wprowadzenie do układu chromoforowego ugrupowania karboksymetylenotiolowego (-SCH₂COOH).

Wykazano, że obecność atomów siarki w strukturze fotoinicjatora zwiększa prawdopodobieństwo przejścia międzysystemowego i stabilizację jego stanu trypletowego. W rezultacie prowadzi to do zmniejszenia wydajności kwantowej fluorescencji i skrócenia czasów życia wzbudzonego stanu singletowego fotoinicjatorów zawierających podstawniki w porównaniu z inicjatorem bez podstawników.

W celu określenia termodynamicznych warunków przeniesienia elektronu wyznaczono zmiany energii swobodnej dla procesu fotoindukowanego przeniesienia elektronu pomiędzy barwnikiem naftylenobenzimidazolowym w stanie podstawowym i wzbudzonym. Ujemne wartości ΔG_{ei} potwierdziły, że proces międzycząsteczkowego przeniesienia elektronu jest termodynamicznie możliwy.

Efektywność inicjowania polimeryzacji przez jednoskładnikowe inicjatory została porównana z efektywnością inicjowania przez układ dwuskładnikowy zawierający niepodstawiony barwnik oraz N-metylodietanoloaminę (MDEA), 2-merkaptioetanol (HSC₂H₄OH), kwas tioglikolowy (HSCH₂COOH) oraz 1,2-etaneditiol (HSC₂H₄SH) jako koinicjator.

Polimeryzację mieszaniny zawierającej 80% obj. triakrylanu lub akrylanu metylu i 20% obj. 1-metylo-2-pirolidonu prowadzono w atmosferze azotu, rejestrując ilość wydzielanego ciepła. Jako źródło światła stosowano lampę ksenonową z filtrem optycznym 490 ± 90 nm.

Wykazano brak zależności pomiędzy szybkością polimeryzacji TMPTA a budową chemiczną i stężeniem fotoinicjatora. Najlepsze właściwości inicjujące wykazuje fotoinicjator zawierający grupę 2-hydroksy-



etylenotiolową. Efektywność inicjowania polimeryzacji wolnorodnikowej TMPTA jest porównywalna z efektywnością układu dwuskładnikowego zawierającego niepodstawioną pochodną 7H-benzimidazo[2,1-a]benz[de]izochinolin-7-onu oraz N-metylo-dietanoloaminę w roli koinicjatora.

Wykazano, że pochodne 7H-benzimidazo[2,1-a]benz[de]izochinolin-7-onu są efektywnymi inicjatorami polimeryzacji wolnorodnikowej triakrylanu.

Wprowadzenie grup tioalkilowych do odpowiednich układów chromoforowych, działających jako donory atomu wodoru z uwagi na niską energię wiązania S-H i wysoką reaktywność rodnika tylowego są istotnymi cechami wpływającymi na dużą efektywność inicjowania polimeryzacji wolnorodnikowej akrylanów w zakresie światła widzialnego przez opisane fotoinicjatory.

Stwierdzam, że mgr inż. Rafał Strzelczyk wykazał się dużymi umiejętnościami w zakresie syntezy organicznej. W swojej pracy stosował odpowiednie metody badawcze do określenia zarówno struktury chemicznej otrzymanych związków oraz do badania wybranych właściwości fotoinicjatorów. Budowę chemiczną Pan mgr inż. Rafał Strzelczyk scharakteryzował za pomocą spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego, spektrometrii mas, analizy elementarnej, a także przez określenie temperatury topnienia. Do określenia właściwości spektroskopowych i elektrochemicznych zastosował spektroskopię absorpcyjną UV-Vis, fluorymetrię oraz cyklowoltamperometrię. Kinetykę polimeryzacji badał metodą kalorymetryczną poprzez pomiar wydzielającego się w trakcie reakcji ciepła, a także poprzez badanie zaniku wiązań podwójnych monomeru, stosując spektroskopię FTIR.

Oceniana praca doktorska jest napisana logicznie, zawiera odpowiednie wzory strukturalne i schematy oraz podsumowanie i wnioski z przeprowadzonych badań.

Należy podkreślić, że dorobek naukowy Pana mgra inż. Rafała Strzelczyka to nie tylko zbiór przedstawionych w rozprawie publikacji. Łącznie obejmuje on 10 artykułów w czasopismach o zasięgu międzynarodowym z tzw. Listy Filadelfijskiej. Wiele z nich zostało wydanych w renomowanych czasopismach o bardzo wysokim współczynniku oddziaływania IF, jak *J. Photochem. Photobiol., Part A, Chemistry* (IF 2,625) oraz *Dyes and Pigments* (IF 3,473), w tym jedna wydana w 2017 roku. Artykuły te potwierdzają, istotny wkład badań podjętych w pracy doktorskiej w rozwój nowoczesnych inicjatorów dla potencjalnych zastosowań w procesie fotopolimeryzacji. Doktorant jest również współautorem 8 rozdziałów w książkach.

Ponadto, w Jego dorobku znajdują się 1 patent i 5 zgłoszeń patentowych, co potwierdza nie tylko naukową, ale również praktyczną użyteczność prowadzonych badań.

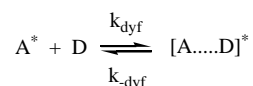
Aktywność naukowa mgra inż. Rafała Strzelczyka to także uczestnictwo w konferencjach naukowych (2 międzynarodowych oraz 23 krajowych), na których wygłosił 6 komunikatów oraz prezentował 13 posterów (2 na konferencjach międzynarodowych).

Doktorant posiada doświadczenie w pozyskiwaniu środków na badania i realizacji projektów badawczych. Był kierownikiem i głównym wykonawcą trzech projektów, w tym 1-go finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki (*Preludium*).



Mimo bardzo wysokiej oceny rozprawy doktorskiej Pana mgra inż. Rafała Strzelczyka, zadaniem recenzenta jest także przedstawienie uwag, niemających jednak zasadniczego wpływu na ogólną ocenę pracy, które zamieszczam poniżej.

1. Równanie 3.3 str. 9 – Stała szybkości rozpadu fotoinicjatora k_d powinna być zapisana nad strzałką określającą kierunek przebiegu reakcji.
2. W równaniu 3.3 przedstawiono rozkład fotoinicjatora na dwa jednakowe rodniki, nie uwzględniając przypadku, gdy ulega on rozpadowi na dwa różne indywidualne rodnikowe, jak podano w tekście na str. 9 (punkt 3.1.2).
3. Błędnie podano jednostkę stałej szybkości rozpadu inicjatora (str. 9).
4. Proszę o wyjaśnienie czy kinetyka polimeryzacji jest algebraiczną sumą szybkości poszczególnych procesów inicjacji, propagacji i terminacji? (str. 10).
5. Zauważalny jest brak chronologii w cytowanej bibliografii (na przykład odnośnik [5], potem [26]), itd.) (str. 10).
6. W tabeli 3.1 przedstawiony jest schemat tworzenia aktywnych rodnikojonów w wyniku następujących po sobie procesów: tworzenia kompleksu spotkaniowego, przeniesienia elektronu i następnie separacji rodnikojonów, które są procesami odwracalnymi i jako takie powinny być oznaczone poprzez odpowiedni zapis, na przykład:



a nie jak podano w tabeli.

7. Punkt 3.1.4 Kinetyka fotoinicjowanej polimeryzacji. Podjęto próbę omówienia pierwotnego i wtórnych procesów, które zachodzą w układzie fotoinicjującym po absorpcji światła. Jednak dyskusję zakończono na omówieniu procesu tworzenia kompleksu spotkaniowego pomiędzy wzbudzoną cząsteczką akceptora elektronu i donora elektronu. Proszę o wyjaśnienie, jakie są dalsze reakcje? Dlaczego Autor uważa, że tworzenie kompleksu spotkaniowego musi zajść w czasie życia stanu wzbudzonego akceptora elektronu?
8. Zgodnie z opisem podanym w punkcie 3.1.4 symbole A i D oznaczają odpowiednio obojętne cząsteczki akceptora i donora elektronu. Zatem po procesie przeniesienia elektronu produktami są anionorodnik akceptora i kationorodnik donora elektronu, a nie jak podano w pracy (Tabela 3.1) kationorodnik akceptora i anionorodnik donora.
9. Ze względu na brak pełnych danych bibliograficznych dla pozycji literaturowej [22] Autor powinien podać numer DOI artykułu (DOI: 10.1002/anie.201701425).
10. Punkt 3.3.1 Tworzenie rodników poprzez naświetlanie. Proszę o wyjaśnienie: dlaczego zdaniem Autora „tworzenie rodników via naświetlanie monomerów nie odgrywa znaczącej roli ze względu na niezadawalające charakterystyki absorpcji”? (str. 13).



11. Równania 3.3 (str. 9) oraz 3.14 (str. 14) przedstawiają proces dysocjacji inicjatora w wyniku oddziaływania czynników fizycznych (temperatura) lub chemicznych, a także fizycznych (promieniowanie UV/Vis), dlaczego stałe szybkości rozpadu fotoinicjatora oznaczono dwoma różnymi symbolami k_d i k ? Czym one się różnią?
12. W równaniach 3.8, 3.9, 3.10 i 3.12 nie wyjaśniono znaczenia stałych k_p i k_t ?
13. Błędnie zapisano równania 3.15 (str. 14) oraz 3.23 (str. 16).
14. W równaniu 3.26 (str. 16) powinien powstać kationorodnik donora elektronu.
15. Proszę o wyjaśnienie dlaczego zdaniem Autora „energia wzbudzenia fotoinicjatora musi być na tyle wysoka, aby zagwarantować jego długoterminową stabilność” (str. 15).
16. Na stronach 16 i 17 Autor używa pojęcia „energia trypletowa”, lepiej byłoby używać określenia: „energia (nazwa związku) w stanie trypletowym”.
17. W równaniu Rehma-Wellera, energia wzbudzonego stanu singletowego lub trypletowego sensybilizatora powinna być oznaczona symbolem $E_{(S)}$, $E_{(T)}$ lub E_{00} .
18. Tworzenie rodników chlorowych przedstawia reakcja na Schemacie 3.10, a nie jak błędnie podano 3.11 (str. 26).
19. Punkt 3.7. Barwnikowe układy fotoinicjujące. Powinno być „... systemy fotoinicjujące zdolne do absorpcji promieniowania z zakresu światła widzialnego” (str. 36).
20. Podpis pod rysunkiem 3.8 powinien brzmieć: „Wzory strukturalne kationów przykładowych soli oniovych” (str. 41).
21. Schemat 3.26 proces α -fotodysocjacji wzbudzonego germanowego fotoinicjatora na rodnik benzoyłowy i trimetylogermanyłowy nie wymaga użycia światła ($h\nu$) (str. 43).
22. Co Autor rozumie pod pojęciem „fotowoltaicznej terapii”? (str. 44).
23. Podsumowanie i wnioski. (str. 69) – Autor niepoprawnie podaje nazwę rozpuszczalnika (*N*-metylo-2-pirolidon). Ponadto, Autor podaje, że w przypadku pochodnych benz[*c,d*]indo-2(1*H*)-onu obserwuje się znaczące przesunięcie widm absorpcyjnych (o około 50 nm) w stosunku do cząsteczki niepodstawionej, niestety nie podaje kierunku przesunięcia pasma absorpcji.
24. Punkt 6. Spis publikacji i referatów – błędnie zapisana nazwa barwnika. Powinno być: „6,7-dichloro-5,8-...” (str. 72).
25. Czy znane jest zastosowanie trifenylopropyloboranu jako koinicjatora?
26. Proszę o wyjaśnienie dlaczego jednym z akrylanów wybranych do badań był akrylan metylu? Ciecz o charakterystycznym ostrym i nieprzyjemnym zapachu.
27. Szkoda, że autor cytując literaturę dotyczącą powszechnie stosowanych inicjatorów pominął tak istotne najnowsze opracowania jak:
 - Visible light photoinitiating systems: Recent progres in cationic and radical photopolymerization reactions under soft conditions, *Progress in Polymer Science* 2015, 41, 32-66, J. Lalevée et al.



- Photoinitiating systems for cationic photopolymerization: Ongoing push toward long wavelengths and low light intensities, *Progress in Polymer Science* 2017, 65, 1-41, X. Allonas et al., dostępny on-line 2016.09.
- Photoinitiators for polymer synthesis. Scope, reactivity, and efficiency, J. P. Fouessier, J. Lalevée, 2012, Wiley-VCH Varla GmbH&Co. KGaA.

Proszę aby Doktorant, podczas publicznej obrony odniósł się tylko do najważniejszych kwestii, gdyż większość uwag, pytań, czy komentarzy wynika z obowiązku recenzenta, jakim jest ich wskazanie, czy zaznaczenie, a z pewnością nie pomniejszają one wartości merytorycznej ocenianej pracy.

Reasumując uważam, że przedstawiona dysertacja Pana mgra inż. Rafała Strzelczyka spełnia kryterium nowości naukowej, czego dowodzą opublikowane w czasopiśmie o zasięgu międzynarodowym artykuły dotyczące badań zawartych w niniejszej pracy. Niewątpliwym osiągnięciem Doktoranta jest zaprojektowanie i opracowanie metod syntezy nowych jednoskładnikowych fotoinicjatorów polimeryzacji wolnorodnikowej akrylanów w zakresie światła widzialnego, nie wymagających stosowania dodatkowych związków w charakterze koinicjatora, co znacznie obniża koszty ich aplikacji.

W mojej ocenie przedstawiona rozprawa prezentuje wysoki poziom naukowy, a opublikowane wyniki stanowią istotny wkład w istniejący stan wiedzy, w zakresie jednoskładnikowych układów fotoinicjujących polimeryzację rodnikową.

Stwierdzam, że recenzowana praca spełnia wymogi określone w „Ustawie o stopniach i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki” z dnia 14 marca 2003 r. z późniejszymi zmianami. Z uwagi na powyższe zwracam się do Wysokiej Rady Wydziału Chemicznego Politechniki Łódzkiej z wnioskiem o dopuszczenie Pana mgra inż. Rafała Strzelczyka do dalszych etapów postępowania w przewodzie doktorskim.