

Prof. dr hab. inż. Krystyna Czaja  
Katedra Technologii Chemicznej i Chemii Polimerów  
e-mail: [krystyna.czaja@uni.opole.pl](mailto:krystyna.czaja@uni.opole.pl)

Opole, grudzień 2024 r.

**OPINIA**  
**o rozprawie doktorskiej mgr. inż. Damiana KIEŁKIEWICZA**

Niniejsza recenzja została opracowana na podstawie pisma dr hab. inż. Agaty Jakóbk-Kolon, prof. PŚI. przewodniczącej Rady Dyscypliny Inżynieria Chemiczna Politechniki Śląskiej z dnia 16 października 2024 r. z informacją o uchwale tej Rady powierzającej mi zrecenzowanie pracy doktorskiej mgr. inż. Damiana Kiełkiewicza zatytułowanej „*Poliuretany nieizocyjanianowe na bazie epoksydowanych olejów roślinnych*” oraz zgodnie z umową nr UMC/4311/2024.

Przedmiotowa praca doktorska została zrealizowana pod kierunkiem prof. dr hab. inż. Anny Chrobok w ramach programu Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego pod nazwą „doktorat wdrożeniowy” i w zasadniczej części wykonana w Łukasiewicz – Instytucie Ciężkiej Syntezy Organicznej „Błachownia” przy udziale dr. hab. Lecha Iwańskiego w charakterze promotora pomocniczego.

Opinię sporządziłam na podstawie dostarczonej dysertacji Doktorantki oraz przy uwzględnieniu kryteriów oceny osiągnięć osoby ubiegającej się o nadanie stopnia doktora zgodnie z art. 187 ustawy Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce z dnia 20 lipca 2018 r. z późniejszymi zmianami (Dz. U. z 2024 r. poz. 1571).

**Ocena problematyki badawczej i cel pracy**

Poliuretany (PUR) stanowią grupę polimerów, której szerokie kierunki zastosowania przyczyniają się w ostatnich latach do wyraźnego wzrostu ich wytwarzania powodując, że zaliczane są do tzw. wielkiej piątki tworzyw masowych, po polipropylenie, polietylenach, poli(chorku winylu) i poli(tereftalanie etylenu) wyprzedzając polistyren i całą gamę innych polimerów. Zgodnie z najnowszymi danymi wielkość światowej produkcji poliuretanów w 2023 r. osiągnęła 22 mln ton, a w Europie, w tym czasie, wyprodukowano ich blisko 3 mln ton. Tworzywa te jako żywice, pianki miękkie i twarde, lakiery, powłoki czy kleje znajdują coraz szersze zastosowanie w większości branż gospodarki, w tym budowlanej, chłodniczej, odzieżowej, meblarskiej, motoryzacyjnej a nawet medycznej i in. PUR w zdecydowanej większości są wytwarzane z izocyjananów i polioli, pochodzących ze źródeł petrochemicznych. Tymczasem, zgodnie z postulowaną obecnie ideą zrównoważonego rozwoju, dąży się do zastępowania nieodnawialnych surowców petrochemicznych roślinnymi surowcami odnawialnymi, a ze względów ekologicznych, maksymalnie możliwą eliminacją substancji szkodliwych dla zdrowia człowieka i środowiska.

W ten aktualny nurt rozwoju wpisuje się oceniana praca doktorska, której tematyka dotyczy opracowania warunków syntezy i aplikacji poliuretanów nieizocyjanianowych (NIPU), jako odpowiedników PUR, jednak otrzymywanych bez udziału toksycznych izocyjanianów bazujących na silnie trującym i duszącym fosgenie. Ponadto jej założeniem, zgodnie z postulowanym obecnie kierunkami gospodarki, jest zastąpienie w procesie syntezy surowców petrochemicznych pochodnymi olejów roślinnych. Taka koncepcja wymaga jednak opracowania racjonalnych warunków syntezy NIPU gwarantujących uzyskanie produktów o pożądanych właściwościach użytkowych, adekwatnych do wybranych zastosowań.

Zgodnie z informacją podaną we wprowadzeniu do dysertacji, celem badań jej Autora było opracowanie skutecznej metody otrzymywania nieizocyjanianowych poliuretanów z wykorzystaniem, w charakterze surowców, epoksydowanych olejów roślinnych. Ostatecznym celem było uzyskanie pożądanych tworzyw NIPU w formie piany i klejów wraz z opracowaniem założeń technologii ich wytwarzania, warunkujących potencjalne wdrożenie opracowań do praktyki przemysłowej.

### **Struktura i zawartość dysertacji**

Przedstawiona do oceny praca doktorska jest napisana w tradycyjnym układzie oraz liczy 170 stron. Główne jej elementy obejmują część odnoszącą się do aktualnego stanu wiedzy z zakresu tematyki pracy oraz rozdział prezentujący wyniki przeprowadzonych badań i ich omówienie. Opiniowana dysertacja w swej treści zawiera 52 rysunki i 33 tabele, niezależnie od tabelarycznego zestawienia w rozdz. 7.2 stosowanych w pracy wielu odczynników, w tym olejów roślinnych, wielu katalizatorów, amin, a także surfaktantów, poroforów, napętniaczy i innych surowców.

Po krótkim rozdziale wprowadzającym do tematyki pracy wraz z określeniem oraz uzasadnieniem jej celu, następuje *Część literaturowa* (30 stron), a po niej część przedstawiająca *Wyniki badań i ich omówienie* (90 stron) zakończone *Podsumowaniem i wnioskami*. Dalej umieszczona jest *Część eksperymentalna*, w której scharakteryzowane są stosowane w pracy różne metody analityczne, stosowane odczynniki i aparatura badawcza użyta zarówno do przeprowadzonych syntez jak i badań właściwości mechanicznych a także są tam opisane procedury wykonywania poszczególnych eksperymentów. Całość kończy wykaz dorobku naukowego Doktoranta, załączone dwa listy intencyjne firm zainteresowanych wykorzystaniem opracowanych w pracy sposobów otrzymywania klejów bądź pianek bazujących na opracowanych poliuretanach nieizocyjanianowych a w końcu wykaz wykorzystanych w pracy źródeł literaturowych (w sumie 135 w znacznej większości z ostatnich kilkunastu lat).

Ponadto, na początku dysertacji zawarty jest wykaz stosowanych w pracy skrótów i akronimów, który jednak – jak się okazuje przy czytaniu pracy – nie zawiera wszystkich skrótów w niej używanych. Ponadto byłoby korzystnym i ułatwiającym czytelnikowi znalezienie konkretnego oznaczenia gdyby skróty te były wylistowane w porządku alfabetycznym.

Niestety, nie znalazłam w otrzymanej dysertacji doktorskiej streszczenia w języku angielskim zgodnie z wymaganiami określonymi w art. 187, ust. 4 przywołanej na wstępie ustawy.

### **Ocena części literaturowej**

Część literaturowa rozpoczyna się od krótkiej charakterystyki poliuretanów wraz z oceną ich światowego i krajowego rynku oraz podkreśleniem potencjalnych prawnych ograniczeń ich produkcji wynikających ze stosowania toksycznych surowców a także problemów ze stabilnością nieutwardzonych kompozycji poliuretanowych. Dalej krótko scharakteryzowane są metody syntezy PUR zarówno z surowców petrochemicznych jak i pochodzenia roślinnego oraz szerzej opisane są

izocyjaniany stosowane do ich wytwarzania a także wylistowane rodzaje otrzymywanych tworzyw poliuretanowych.

W kolejnym rozdziale Autor przedstawia poliuretany nieizocyjanianowe otrzymywane w reakcji cyklicznych węglanów z poliaminami zawierającymi pierwszorzędowe grupy aminowe prowadzącej do otrzymania polihydroksyuretanów (PHU). Szerzej scharakteryzowane są różne metody syntezy węglanów cyklicznych, w tym te bazujące na reakcji związków epoksydowych pochodzenia petrochemicznego lub roślinnego z ditlenkiem węgla. Opisane są także różnorodne, znane z literatury katalizatory tej reakcji, w końcu przytoczona jest dość ogólna charakterystyka cieczy jonowych.

Część literaturową kończy opis kierunków zastosowania polihydroksyuretanów, w tym do produkcji klejów, powłok i pianek. Opisane są tam i scharakteryzowane, znane z literatury sposoby i warunki ich otrzymywania oraz właściwości otrzymanych materiałów. W mojej opinii niektóre informacje są tam powtórzone a dość znaczna ich część, szczególnie ta zawarta w rozdziale 2.5.3, dotyczącym wytwarzania pian, nie odnosi się do wytwarzania pian na bazie polihydroksyuretanów i ich charakterystyki, ale przykładowo sposobu otrzymywania cyklicznych węglanów i stosowanych w tym celu katalizatorów (s.35 do 37), czego dotyczyły wcześniejsze rozdziały.

W omawianej części cytowanych jest 111 pozycji bibliograficznych oraz kilka patentów wymienionych w tekście fragmentu dotyczącego zastosowań polihydroksyuretanów. Na końcu części literaturowej znajduje się jednostronicowe jej podsumowanie gdzie Autor wymienia głównie trudności oraz ograniczenia we wdrożeniu do praktyki przemysłowej produktów na bazie PHU. Tu jednak oczekiwałabym podsumowania przeglądu literatury wraz z przedstawieniem założeń podjętej pracy badawczej.

### **Ocena merytoryczna rozprawy**

Z dwu pierwszych, wprowadzających akapitów rozdziału *Wyniki badań i ich omówienie* (rozd. 3) dowiadujemy się, że celem badań Doktoranta było opracowanie metody otrzymywania polihydroksyuretanów z użyciem, w charakterze surowców, epoksydowanych wobec kwasu mrówkowego i nadtlenu wodoru, olejów roślinnych, które w reakcji z ditlenkiem węgla prowadzić mają do utworzenia węglanów cyklicznych. Te z kolei, będą poddawane reakcji z różnymi poliaminami dla wytworzenia pożądanych tworzyw polihydroksyuretanowych wraz z oceną ich potencjału aplikacyjnego do wytwarzania pian i klejów.

Opis wykonanych badań rozpoczyna charakterystyka wytypowanych do pracy dostępnych handlowo olejów roślinnych (rozd. 3.1), w tym oleju z karczocha hiszpańskiego, oleju szafranowego i oleju lnianego. Przedstawiono tu wyniki oznaczeń ich składu metodą chromatografii gazowej GC/FID oraz podstawowe właściwości fizykochemiczne. Główna uwaga skierowana była na udział kwasów nienasyconych w wybranych olejach, których wiązania alkenylowe miały być prekursorami tlenków cyklicznych oraz korzystnie - jak najniższą - zawartość nasyconych kwasów tłuszczowych. Wyniki analiz pokazały, że udział tych pierwszych wynosił od ok. 84 do 90 %, przy czym najmniej, bo 79 % stwierdzono - co oczywiste - w handlowych, epoksydowanym już oleju sojowym zaś udział kwasów tłuszczowych nie przekraczał 1,25 %, przy czym najmniejszą ich zawartość (0,42 %) zidentyfikowano w oleju z karczocha hiszpańskiego.

Kolejny rozdział 3.2 poświęcony badaniom epoksydacji olejów rozpoczyna krótkie wprowadzenie zawierające informacje literaturowe dotyczące stosowanych technologicznie metod ich syntezy (s. 49), wraz z uzasadnieniem wyboru stosowanej w pracy metody epoksydacji olejów roślinnych wytworzonym *in situ* nadkwasem karboksylowym. W rozdziale tym opisano dalej wyniki przeprowadzonych prób epoksydacji kwasem mrówkowym wobec nadtlenu wodoru kolejnych,

scharakteryzowanych wcześniej olejów roślinnych. Postęp reakcji śledzono oceną rosnących wartości liczby epoksydowej i odpowiednio malejących - liczby jodowej a potwierdzeniem pożądanych zmian strukturalnych w cząsteczkach olejów były wyniki analizy FTIR.

Kolejnym etapem, opisanym w rozdz. 3.3, było otrzymywanie cyklicznych węglanów w reakcji cykloaddycji ditlenku węgla do grupy epoksydowej utlenionych wcześniej olejów, przy udziale kilku katalizatorów amoniowych i fosfoniowych w przypadku epoksydowanego oleju z karczocha, oraz wybranym na podstawie wyników tych syntez, bromkiem tetrabutylfosfoniowym w przypadku pozostałych olejów: szafranowego i Inianego. Postęp reakcji śledzono oceniając konwersję grup epoksydowych na podstawie widm FTIR oraz oznaczeń liczby epoksydowej w pobieranych próbkach z biegiem czasu prowadzenia eksperymentów a także analizą lepkości produktów końcowych.

Zdecydowanie szersze i wielowątkowe badania w omawianym zakresie, Doktorant wykonał dla reakcji epoksydowanego oleju sojowego z ditlenkiem węgla (rozd. 3.3.4) testując początkowo w tej przemianie 22 różne, znane z literatury katalizatory oraz porównując ich skuteczność katalityczną z efektywnością reakcji bez ich udziału. Kolejny znacznie szerszy fragment tego rozdziału dotyczy oceny katalitycznej w badanej reakcji szeregu (20) imidazoliowych i cholinowych cieczy jonowych różniących się strukturą kationu i anionu. Obok wcześniej określanej liczby epoksydowej i analizy widm FTIR, w tej serii badań, Autor wyznaczał też konwersję grup epoksydowych, selektywność w kierunku grup węglanowych i ogólną wydajność reakcji a jakość otrzymanych produktach określał na podstawie analiz lepkości i czasu żelowania w reakcji z dietylenotriaminą. Uzyskane wyniki zestawione zostały w kolejnych tabelach dla różnych grup cieczy jonowych użytych jako katalizatory i porównane z efektywnością bromku tetrabutylamoniowego jako modelowego katalizatora syntezy cyklicznych węglanów a przy tym dość skąpo przy nich omawiane. Dla czytającego dysertację, takie cząstkowe przedstawienie wyników, dodatkowo z użyciem wielu skrótów, w tym takich, które nie znalazły się w ich wykazie na początku rozprawy, czyni ją trudną do „ogarnięcia”. Ułatwieniem okazuje się dopiero zestawienie wyników dla wszystkich testowanych cieczy jonowych stosowanych w charakterze katalizatorów reakcji karbonizacji epoksydowanego oleju sojowego, przedstawione na rys. 18 (s. 68). Niestety brak przy tej tabeli jakiegokolwiek autorskiego komentarza, który można znaleźć dopiero w końcowej części kolejnego rozdziału 3.3.4, po wynikach badań tej reakcji w skali wielkolaboratoryjnej, jednak bez udziału cieczy jonowych.

Jak wynika z przytoczonego w pracy rysunku, spośród testowanych cieczy jonowych najwyższą aktywność katalityczną i selektywność wykazał bromek 1-etylo-3-metyloimidazoliowy, który okazał się nawet efektywniejszy od modelowego bromku tetrabutylamoniowego. Z tego też zapewne powodu Autor poddał dodatkowej analizie porównawczej wybranymi metodami instrumentalnymi ( $^1\text{H}$  NMR i MS) epoksydowany olej sojowy i produkt jego karbonizacji z udziałem tej optymalnej cieczy jonowej. Uzyskane wyniki potwierdziły skuteczność syntezy cyklicznego węglanu w reakcji epoksydowanego oleju sojowego z ditlenkiem węgla katalizowanej cieczą jonową [emim]Br.

Należy zauważyć, że badania dotyczące syntezy cyklicznego węglanu w reakcji epoksydowanego oleju sojowego i  $\text{CO}_2$  wobec różnych cieczy jonowych w charakterze katalizatora stanowią istotną część artykułu opublikowanego w czasopiśmie *Molecules*, którego Doktorant jest pierwszym autorem.

Dalej w tym samym, obszernym rozdziale 3.3.4, dotyczącym karbonizacji epoksydowanego oleju sojowego, Autor opisuje bez jakiegokolwiek uzasadnienia, wyniki badań z udziałem, tym razem, bromku tetraetylamoniowego. Przedstawił tu wyniki oceny wpływu udziału tego katalizatora oraz ciśnienia i temperatury prowadzonej reakcji a nawet stopnia wypełnienia reaktora. Uzyskane wyniki, jak Doktorant napisał dalej, stanowiły podstawę skalowania tej reakcji do warunków przemysłowych. Tymczasem w opisywanych dalej (rozd. 3.3.5) badaniach syntezy PHU w skali wielkolaboratoryjnej

Autor użył bromku tetrabutylfosfoniowego w charakterze katalizatora. Na końcu tego rozdziału, można znaleźć uzasadnienie wyboru właśnie tego bromku do badań w skali wielkolaboratoryjnej, jako substancji komercyjnie dostępnej przy uwzględnieniu kosztów i korzystnych efektów katalitycznych. Rozdział ten kończy wspomniane już wyżej podsumowanie efektywności w badanej reakcji testowanych w pracy czwartorzędowych soli amoniowych i fosfoniowych oraz cieczy jonowych wskazując na korzystne efekty stosowania tych ostatnich, skrócenie czasu sieciowania istotne przy otrzymywaniu pian.

Mimo powyższego stwierdzenia, do kolejnego etapu badań dotyczących syntezy polihydroksyuretanów (rozd. 3.4). Doktorant wybrał cykliczny węglan epoksydowanego oleju sojowego otrzymany wobec komercyjnego bromku tetrabutylfosfoniowego. W badaniach sieciowania wymienionego węglanu testował szereg diamin alifatycznych, cyklicznych i aromatycznych (w sumie 24 utwardzacze aminowe) oceniając wpływ ich struktury na zdolność do utwardzania i czas tej reakcji oraz właściwości mechaniczne otrzymywanych nieizocyjanianowych poliuretanów. W wyniku Autor stwierdził, że zastosowanie amin cykloalifatycznych i aromatycznych skutkuje lepszym usieciowaniem stosowanego cyklicznego węglanu a w konsekwencji lepszą stabilnością termiczną i korzystniejszymi właściwościami mechanicznymi w porównaniu z reakcjami z użyciem amin alifatycznych, które zapewniały jednak krótszy czas niezbędny do usieciowania badanego cyklicznego węglanu. Dla pożądanego przyspieszenia reakcji sieciowania, istotnego w procesie otrzymywania produktów spienionych na bazie NIPU, w kolejności Autor zbadał skuteczność użycia, wytypowanych na podstawie literatury, szeregu katalizatorów, z których najskuteczniejszy w badanej reakcji okazał się chlorowodorek guanidyny.

W pracy Autor zamieścił także wyniki szeregu wątków ubocznych. I tak porównał rezultaty sieciowania dietylenotriaminą otrzymanych wcześniej węglanów cyklicznych bazujących na różnych ocenianych w pracy olejach. Ponadto dla poprawy właściwości mechanicznych otrzymywanych PHU stosował addukty oligomerów amidowych otrzymanych w reakcji różnych amin i kwasów dikarboksylowych w charakterze reagentów sieciujących a także stwierdził brak oczekiwanego rezultatu w przypadku zastosowania tereftalanu bis(2-etyloheksylu) jako plastyfikatora. Dalszym krokiem w celu poprawy właściwości mechanicznych opracowywanych żywic, dodawane były różne napełniacze i nanonapełniacze organiczne i nieorganiczne na etapie sieciowania aminą cyklicznego węglanu, otrzymując w ten sposób odpowiednie kompozyty NIPU (rozd. 3.4.6.). Część badań z omówionego tu zakresu pracy, dotycząca syntezy i oceny właściwości mechanicznych i termicznych polihydroksyuretanów otrzymanych z epoksydowanego oleju sojowego, ditlenku węgla, poliamin i dikwasu a także ich modyfikacji dodatkiem plastyfikatorów i różnych napełniaczy została opisana w artykule opublikowanym w czasopiśmie *Przemysł Chemiczny*.

Na końcu rozdziału odnoszącego się do pracy nad kompozytami NIPU Autor przytoczył krótkie i dość ogólne podsumowanie swoich badań co - w mojej opinii - stwarza niedosyt czytającego wobec ich wielowątkowości, wynikającej z testowania wielu różnych reagentów na kolejnych etapach syntezy tych nieizocyjanianowych poliuretanów w dążeniu do pożądanых ich właściwości oraz dla planowanych kierunków zastosowania.

Następna, istotna z punktu widzenia doktoratu wdrożeniowego część ocenianej pracy doktorskiej, dotyczy badań mających na celu potencjalną komercjalizację nieizocyjanianowych poliuretanów do wytwarzania pian oraz klejów. Do obydwu kierunków zastosowania dobierano skład kompozycji oraz warunki syntezy umożliwiające uzyskanie założonych produktów przy uwzględnieniem efektów ekologicznych i ekonomicznych.

I tak, do wytwarzania pian wytypowano cykliczny węglan otrzymany na bazie epoksydowanego oleju sojowego wytworzony z udziałem bromku tetrabutylfosfoniowego oraz sieciowany dietylenotriaminą dobierając środki spieniające, w tym porofory mikrosferowe i surfaktanty dla uzyskania stabilnych poliuretanowych pian o równych porach. Opracowany sposób wytwarzania pian bazujących na wymienionym cyklicznym węglanie zastosowano następnie w testach przemysłowych przeprowadzonych w firmie Leda Polymer Sp. z o.o. potwierdzając ich przydatność do wytwarzania podłoży dla roślin uprawianych na pionowych ścianach np. fasad budynków. Dysertacja w końcowej części zawiera list intencyjny wymienionej firmy stwierdzający zainteresowanie pozytywnymi rezultatami tych badań.

Optymalne warunki wytwarzania pian NIPU zastosowano także w syntezie piany bazującej na cyklicznym węglanie stosowanego oleju otrzymanym z udziałem cieczy jonowej [emim]Br, a jakość otrzymanych pian oceniano w próbach wielokrotnego ściskania stwierdzając ich trwałość oraz korzystną elastyczność. Badania morfologiczne otrzymanych pian potwierdziły ich otwartokomórkową strukturę o jednorodnych komórkach. Ten zakres badań stanowił drugą część artykułu Doktoranta opublikowanego w *Molecules* a dotyczącego – o czym już wspomniano wyżej - zastosowania cieczy jonowych jako katalizatorów syntezy cyklicznych węglanów a także ich użycia do wytwarzania pian wraz z charakterystyką właściwości morfologicznych i elastycznych otrzymanych produktów.

Drugim kierunkiem aplikacyjnym rozpoznany przez Doktoranta było wytwarzanie klejów termotopliwych na bazie polihydroksyuretanów. Badania w tym zakresie objęły wytworzenie dwóch rodzajów NIPU z cyklicznego węglanu epoksydowanego oleju sojowego sieciowanego adduktem otrzymanym z handlowych surowców, a mianowicie dimeru kwasu tłuszczowego i aminy aromatycznej lub cykloalifatycznej. Wytrzymałość połączeń klejowych z otrzymanych polihydroksyuretanów testowana na podłożach z drewna, aluminium i betonu była porównywana z odpowiednimi właściwościami elementów sklejonych komercyjnym klejem z kopolimeru etylenu i octanu winylu pochodzenia petrochemicznego. Szczególnie korzystne właściwości termotopliwych klejów z PHU, doktorant stwierdził w przypadku ich użycia do łączenia elementów drewnianych. W rezultacie, praca zawiera list intencyjny firmy z Katowic zainteresowanej wdrożeniem produkcji kleju, bazującego na surowcach odnawialnych, dla przemysłu drzewnego.

Całość pracy badawczej (rozdz. 5.5) kończy opis koncepcji wytwarzania nieizocyjanianowych poliuretanów począwszy od etapu epoksydacji olejów roślinnych, poprzez etap reakcji otrzymanego produktu z ditlenkiem węgla aż po wytwarzanie produktów końcowych, piany lub kleju, w reakcji sieciowania otrzymanego cyklicznego węglanu odpowiednimi aminami z ewentualnym dodatkiem innych reagentów. Przytoczone tu zostały schematy poszczególnych etapów syntezy oraz podany skład reagentów i warunki reakcji, a w rozdz. 5.5 przytoczona została kalkulacja kosztów wytwarzania NIPU.

Ostatecznie w rozdz. 6 Autor zawarł podsumowanie gdzie w sposób syntetyczny przytoczył wnioski z wykonanej pracy, zakończone stwierdzeniem, że opracowana w ramach pracy metoda otrzymywania polihydroksyuretanów, bazując na odnawialnych olejach roślinnych, stanowi ekologiczną alternatywę dla standardowych poliuretanów, bowiem nie wymaga użycia toksycznych izocyjanianów.

Z uznaniem odnosząc się do ogromnego zakresu badawczo-aplikacyjnego ocenianej pracy z obowiązku recenzenta stwierdzić muszę, że Autor w opisie tych badań nie ustrzegł się braku konsekwencji a także różnych nieścisłości i przeoczeń, których kilka przykładów poza tymi wskazanymi już w powyższym tekście, podaję poniżej:

- w tekście pojawia się tytuł rysunku s. 54,
- zadozowanie lepiej wprowadzenie s. 56,
- inertyzowano winno być odtleniano s. 75,
- za pomocą analizy TGA lepiej z zastosowaniem analizy TGA s. 84,
- brak wielu stosowanych skrótów w ich zestawieniu na początku dysertacji np. TBAB, DETA, HDA, i in. choć niektóre jak CDHP można znaleźć w tabeli 16 na s. 60 natomiast struktury amin oznaczonych m-XDA, XTA-801, można w końcu znaleźć w tab. 23 na s. 80. czy w wykazie odczynników (rozd. 7.1),; podobnie ma się sytuacja ze stosowanymi terminami komercyjnymi np. Pripol 1013 - czy to jest kwas dikarboksyłowy przedstawiony na rys. 30?; brak wszystkich stosowanych w pracy skrótów i znaczeń w ich wykazie utrudnia czytającemu śledzenie tekstu pracy, w którym są one licznie stosowane,
- metodykę badania właściwości mechanicznych otrzymanych produktów przedstawiono w rozdz. 7.1.10, dalej także w rozdz. 7.3.3. a dopiero w rozdz. 7.4.4. opisano sposób przygotowania próbek do tych badań. Dlaczego? Natomiast brak tam informacji o ilości wykonanych powtórzeń różnych oznaczeń, a wyniki podawane w tabelach np. tab. 24 do 27 oraz na rys. 32 do 35 nie zawierają zakresu ich zmienności. Podobnie, co ważne, brak takich informacji dotyczących powtarzalności oznaczanych właściwości potencjalnych produktów komercyjnych bazujących na NIPU, a mianowicie ściskania w przypadku pian czy właściwości wytrzymałościowych klejów (tab. 31-33).

W końcu mam do Doktoranta kilka pytań a mianowicie:

- Czy znane są z literatury przykłady zastosowania cieczy jonowych w syntezie cyklicznych węglanów; nie znalazłam bowiem w dysertacji informacji w tym zakresie.
- Dlaczego efektywność katalityczną cieczy jonowych w reakcji epoksydowanego oleju sojowego z ditlenkiem węgla porównywano z aktywnością bromku cynku wcześniej nie wymienianego w tej pracy (tab. 20, rys. 18).
- W badaniach w skali wielkolaboratoryjnej karbonizacji epoksydowanego oleju sojowego stosowano bromek tetraetylofosfoniowy i produkt uzyskany wobec tego katalizatora użyto dalej w badaniach sieciowania aminami co wyjaśniono na s. 76 dostępnością i kosztem tego katalizatora. Dlaczego zatem w badaniach laboratoryjnych w zakresie wpływu warunków syntezy węglanu jako podstawę jej skalowania stosowano węglan otrzymany wobec odpowiedniej soli amoniowej? Podobnie do badań stabilności termicznej i odporności chemicznej polihydroksyuretanów wybrano nieopisane wcześniej produkty sieciowania węglanów otrzymanych wobec soli amoniowej a także najkorzystniejszej cieczy jonowej (s. 84)?

Podsumowując stwierdzam, że mimo przytoczonych wyżej uwag i wątpliwości, w sumie pozytywnie oceniam pracę doktorską mgr. inż. Damiana Kielkiewicza. Podkreślenia wymaga fakt, że praca ta jest eksperymentalnie bardzo bogata obejmując swym zakresem badania kilku etapów syntezy PHU z użyciem znacznej ilości różnych reagentów aż do oceny zdolności aplikacyjnej otrzymanych nieizocyjanianowych poliuretanów w pracach przedwdrożeniowych.

Należy też dodać, że podany w dysertacji wykaz dorobku naukowego i aplikacyjnego Doktoranta obejmuje w sumie sześć publikacji, z których dwie są ściśle związane z zakresem wykonanej pracy a trzeci artykuł, o charakterze przeglądowym, dotyczy polihydroksyuretanowych witymerów. Uczestniczył on także w realizacji siedmiu projektów badawczych i jest współautorem 15 prezentacji konferencyjnych. Na szczególną uwagę zasługuje dorobek aplikacyjny Doktoranta obejmujący cztery wdrożenia, a ponadto 28 patentów i dwa zgłoszenia patentowe. Jedno z nich dotyczy sposobu wytwarzania pian z PHU i jest ściśle związane z opiniowaną pracą doktorską a drugie, bez podania

numeru zgłoszenia, odnosi się do sposobu otrzymywania NIPU o obniżonej palności, co wykracza poza zakres dysertacji.

### **Podsumowanie i wnioski**

Kończąc stwierdzam, że opiniowana rozprawa doktorska mgr inż. Damiana Kiełkiewicza pt: „*Poliuretany nieizocyjanowe na bazie epoksydowanych olejów roślinnych*” świadczy o wiedzy i doświadczeniu Autora odnośnie do tematyki dysertacji oraz dowodzi jego umiejętności w prowadzeniu prac badawczych począwszy od skali laboratoryjnej aż do prac o potencjale wdrożeniowym. Ostatecznie stwierdzam, że przedłożona mi do oceny rozprawa doktorska spełnia warunki określone w art. 187 ustawy Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce z dnia 20 lipca 2018 r. z późniejszymi zmianami (Dz.U. z 2024 r. poz.1571), poza brakiem streszczenia w języku angielskim, które należałoby uzupełnić. W sumie wnioskuję do Rady Dyscypliny Inżynieria Chemiczna Politechniki Śląskiej o przyjęcie opiniowanej przeze mnie pracy doktorskiej i dopuszczenie Doktoranta do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

