

Prof. dr hab. inż. Janusz Datta
Katedra Technologii Polimerów

Gdańsk, 09.12.2024

Recenzja

rozprawy doktorskiej mgr Damiana Kiełkiewicza
pt. „Poliuretany nienasycone na bazie epoksydowanych olejów roślinnych”

Politechnika Śląska

Wydział Chemiczny

Katedra Technologii Chemicznej Organicznej i Petrochemii

Promotor prof. dr hab. inż. Anna Chrobok

Opiekun pomocniczy dr hab. Lech Iwański

Recenzję wykonano na podstawie uchwały podjętej przez Radę Dyscypliny Inżynieria Chemiczna Politechniki Śląskiej w dniu 16 października 2024 r.

Poliuretany ze względu na możliwość dopasowania właściwości do potrzeb praktycznych/użytkowych stanowią ważną grupę materiałów, znajdującą liczne zastosowania między innymi w medycynie, budownictwie, przemyśle opakowaniowym, samochodowym obuwniczym czy motoryzacyjnym. Na skalę przemysłową wytwarzane są jako elastomery, termoplasty, panki, lakiery, włókna, powłoki i kleje. Komercyjnie poliuretany syntezuje się w reakcji poliaddycji alifatycznych lub aromatycznych izocyjanianów z wielowodorotlenowymi alkoholami (polieterodiole, poliestrodiole, poliweglanole czy polietero-estrodiole) z wykorzystaniem małowcząsteczkowych przedłużaczy (glikoli, diamin). Z uwagi na widoczny

wzrost świadomości społeczeństwa przy współczesnym projektowaniu materiałów zwraca się szczególną uwagę na kwestię ochrony środowiska, zrównoważonego rozwoju i cyrkularność użytego materiału. Dotychczas materiały poliuretanowe wytwarzano w głównej mierze z surowców pochodzenia ropopochodnego. Natomiast aktualnie zaobserwować można, stopniowe dążenie do ograniczenia użycia monomerów ze źródeł nieodnawialnych zarówno w syntezie poliuretanów, ale także w innych polimerach. W związku z tym monomery ropopochodne coraz częściej skutecznie zastępuje się ich odpowiednikami np. biopoliolami oraz bioizocyjanianami, a także bioglikolami otrzymywanymi w procesie fermentacji cukrów, czy też modyfikacji niektórych olejów roślinnych, które posiadają w swojej strukturze chemicznej w 100% węgiel naturalny. Działanie takie jest korzystne, gdyż prowadzi do ograniczenia niekorzystnej emisji gazów cieplarnianych do atmosfery, a także do zmniejszenia zużycia energii elektrycznej (krótszy cykl technologiczny). W produkcji poliuretanów pewne zagrożenie stanowią właśnie izocyjaniany – do otrzymania których stosuje się silnie toksyczny fosgen. Dodatkowo w reakcji tej wydziela się chlorowodór. Alternatywą dla komercyjnie otrzymywanych poliuretanów, jest synteza poliuretanów drogą bezizocyjanianową, która polega np. na reakcji poliaddycji cyklicznych węglanów z di- lub poliaminami, czy polimeryzacja z otwarciem pierścienia. Bezizocyjanianowe poliuretany (*ang. Non-Isocyanate Polyurethane, NIPU*) w stosunku do poliuretanów otrzymywanych konwencjonalnymi metodami mogą wykazywać zwiększoną odporność chemiczną, stabilność termiczną, zmniejszoną podatność na hydrolizę oraz posiadać porównywalne właściwości mechaniczne.

Oceniana praca doktorska wpisuje się jednoznacznie w ten proekologiczny kierunek badawczy. Celem pracy doktorskiej było bowiem opracowanie skutecznej metody otrzymywania materiałów bezizocyjanianowych polihydroksyuretanowych (PHU) z wykorzystaniem wybranych zmodyfikowanych chemicznie w pracy olejów roślinnych oraz konkretnych wyrobów w postaci pian i kleju, a także przygotowanie i zestawienie założeń technologicznych niezbędnych do ewentualnego wdrożenia wyników badań przez Łukasiewicz - Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej „Blachownia” .

Przedłożona do recenzji praca doktorska została zredagowana na 169 stronach. Zawiera spis treści, wykaz skrótów, wprowadzenie i cel pracy, część literaturową, wyniki badań i ich omówienie, koncepcję instalacji wytwarzania NIPU, podsumowanie i wnioski, część eksperymentalną, wykaz dorobku naukowego, dwa załączniki, bibliografię zawierającą 135 odnośników literaturowych. .

Część literaturowa (od 11 do 39 strony) stanowi ok. 20% objętości pracy (nie wliczając literatury i dorobku naukowego Kandydata), co wg. mnie wskazuje na właściwe proporcje. W rozdziałach od 2.1 do 2.5.3 Doktorant opisał poliuretany, poliuretany bezizocyjanianowe, metody syntezy oraz zastosowanie polihydroksyuretanów (NIPU) – wskazując na piany, powłoki i kleje.

Zabrakło mi jedynie podrozdziału pt. *Podsumowanie studiów literaturowych i wyprowadzenia wniosków z części literaturowej* - co byłoby dobrym wyjaśnieniem powodu zajęcia się tematami badawczymi w tej pracy.

Wyniki badań Doktorant przedstawił w rozdziałach od 3 do 5. W rozdziale 3.1 zaprezentował charakterystykę użytych w pracy surowców takich jak olej z karczocha hiszpańskiego, olej szafranowy, olej lniany oraz epoksydowany olej sojowy. Następnie w rozdziale 3.2 omówił chemiczną modyfikację olejów - myślę, że korzystniej byłoby gdyby ten podrozdział zamieścić w części literaturowej. Potem w podrozdziałach od 3.2.1 do 3.2.3 Doktorant opisał procesy karbonizacji (reakcja z CO₂) olejów roślinnych, które wykonał w pracy. W tabelach zamieścił parametry zmodyfikowanych olejów takie jak (liczba kwasowa, liczba hydroksylowa i liczba jodowa) oraz pokazał widma FTIR produktów reakcji. W rozdziale 3.3 omówił reakcje w których otrzymał monomery do NIPU w postaci węglanów cyklicznych. Tutaj nurtuje mnie sprawa katalizatora, który stosowano w ilości co najmniej 1,5% - moim zdaniem to dużo. Proszę o komentarz, co wpłynęło na takie ustalenia, gdy wiadomo, że stosowano różne katalizatory (Tabela 12). Ponadto Doktorant wykazał, że karbonizację olejów roślinnych prowadził w czasie do 26 godzin, a w reaktorze wielkolaboratoryjnym nawet 30 godz. Czy proces był przerywany po np. 8 godzinach i następnego dnia wznawiany? Ciekawym pomysłem było wykorzystanie cieczy jonowych jako katalizatorów procesu karbonizacji. W reakcjach uzyskano wysoki stopień konwersji (powyżej 90%) oraz wydajność powyżej 74% (Tabele 19 i 20). W rozdziale 3.4

Doktorant opisał wykonane syntezy w których otrzymał polihydroksyuretany, które powstały w reakcji cyklicznych węglanów z wybranymi związkami poliaminowymi. Doktorant zauważył, że poliaminy alifatyczne i cykloalifatyczne zawierające co najmniej dwie pierwszorzędowe grupy aminowe umożliwiły pełne usieciowanie węglanów. Mgr D. Kielkiewicz zbadał wpływ rodzaju poliaminy, plastyfikatora, związków przyspieszających reakcję na wybrane właściwości mechaniczne i termiczne NIPU (temperaturę zeszklenia, stabilność termiczną TGA, wytrzymałość na rozciąganie, wydłużenie przy zerwaniu czy twardość). Na koniec tego rozdziału opisał preparatykę i właściwości kompozytów NIPU. Do wytworzenia kompozytów użył wielu napełniaczy np. kredy, krzemionki, talku, miki, nanowłókien celulozy. Tu miałbym taki komentarz: kompozyty w odróżnieniu od nanokompozytów, dobre właściwości uzyskują po wprowadzeniu napełniacza w ilości od 10 do 60%, ale najczęściej są to duże ilości kilkudziesięcioprocentowe. W pracy zastosowano maks. 10%. Czy ta ilość wynikała ze znaczącego wzrostu lepkości układu chemicznego i dalsze zwiększanie ilości napełniacza było bardzo utrudnione? Czy był inny powód? W ostatnim rozdziale 4 Doktorant opisał piany polihydroksyuretanowe biorąc pod uwagę zapewne fakt, że głównym produktem wytwarzanym z klasycznych poliuretanów są właśnie materiały spienione (ok. 60% produkcji). Opisując część praktyczną, słusznie stwierdził, że najistotniejszym czynnikiem jest ustalenie takiego składu formulacji i warunków prowadzenia procesu spieniania, aby czas żelowania pokrywał się z czasem spieniania, bo to zapewnia dobre właściwości produkt. Testował kilka różnych środków spieniających które dodawał w ilości 5,10 i 15%, Najkorzystniejsze wyniki uzyskał w obecności poroforu oznaczonego jako AZO/ZnO. Kolejnym krokiem były próby przemysłowe otrzymania pian NIPU w zakładzie Leda Polimer sp z oo. Ostatnim zadaniem badawczym były kleje polihydroksyuretanowe. Jako materiał klejący Doktorant wytypował dwa NIPU i wykonał próby klejenia na płaskownikach z drewna, aluminium i betonu. Zwykle w takich próbach analizuje się profil powierzchni łączonych materiałów – czy tutaj to zrobiono? Jak ustalano minimalną ilość (grubość warstwy) kleju? Wynikami swoich prób Doktorant zainteresował firmę Octano Sp. z o. o., która wyraziła zainteresowanie wdrożeniem opracowanych klejów termotopliwych. W kolejnym rozdziale mgr Damian Kielkiewicz zaprezentował koncepcję instalacji do wytwarzania bezizocyjanianowych poliuretanów ukazując ją na schematach ideowych i omówił poszczególne węzły technologiczne oraz dokonał wyceny produkcji. Okazało się, że koszt produkcji NIPU jest większy o ok. 50% od poliuretanów TPU. Kolejny rozdział 6, to podsumowanie i wnioski, a

następny - zatytułowany „Część eksperymentalna” opisuje metody badawcze, odczynniki, aparaturę badawczą oraz procedury preparatywne

Poza komentarzami, które zamieściłem w tekście (powyżej) mam jeszcze kilka pytań do których proszę się odnieść podczas publicznej obrony:

- 1) Czy katalizator po zakończonym procesie był usuwany z otrzymanych cyklicznych węglanów?
- 2) Przed wprowadzeniem napełniaczy do osnowy polimerowej konieczne jest zmierzenie poziomu zawilgocenia i jej usunięcie? Czy takie czynności były wykonywane?
- 3) Czy w jakiś sposób kontrolowano stopień dyspersji w kompozytach?
- 4) Czy widma FTIR oleju (np. Rys 15) w zakresie liczby falowej 3600 cm^{-1} , nie wykazują resztek wilgoci?
- 5) Wytrzymałość na rozciąganie NIPU (Tabela 24) nie jest za wysoka. Czy jest jakiś pomysł, aby ją zwiększyć i tym samym poszerzyć możliwości wykorzystania NIPU?
- 6) Dość wysoka gęstość - str. 99 - 115 kg/m^3 - czy jest jakiś pomysł, aby ją zredukować i w ten sposób obniżyć cenę produktu?

Przechodząc do oceny jakości edytorskiej rozprawy doktorskiej, stwierdzam, że praca została napisana poprawnie. Pojawiają się rzadko błędy edytorskie. Wymienię kilka: powtórzenie str. 9 i str. 40 „Celem pracy.....”; Tabela 16 - M (masa molowa) - brak jednostki, a sam zapis masy molowej katalizatora - wystarczyłby jako liczba całkowita. Rysunek 31 - brak opisu osi; na rys. 32-35 nie zamieszczono błędów pomiarów. Nie ma „pasma węglowego czy grup węglanowych ” - jest karbonylowe (opis na str 57, 58, 59,....82,..). Brak odchylenia standardowego na rys. 32-35. Uważam, że te drobne uchybienia nie wpływają na ogólne przekonanie, że dochowano dużej staranności w przygotowanie dysertacji, co należy zauważyć i pochwalić. Generalnie pracę czytało się dobrze.

Podsumowanie

Doktorant opublikował wyniki z tematyki doktoratu w trzech artykułach czasopism należących do listy JCR oraz dokonał dwóch zgłoszeń patentowych w tematyce powiązanej z doktoratem. Łączny jego dorobek to 6 publikacji oraz 18 patentów RP. Posiada także wdrożenia

do przemysłu. Był aktywnym uczestnikiem polskich i zagranicznych konferencji. Brał udział w sześciu projektach badawczych w których pełnił funkcję kierownika lub wykonawcy..

Rozprawa doktorska wykazuje elementy nowości naukowej w obszarze syntezy i badań nowych materiałów z zakresu poliuretanów bezizocyjanianowych. Stwierdzam, że przyjęty w **pracy cel został osiągnięty** i potwierdzony uzyskanymi wynikami. Doktorant przeprowadził wartościowe badania i dokonał przekonujących analiz z wykorzystaniem prawidłowo dobranych technik badawczych takich jak GC, FTIR, MS, NMR, DSC, TGA, SEM. Wykazał się przy tym dużą umiejętnością i wiedzą podczas analiz chromatogramów, widm i termogramów. Uzyskał wyniki o znaczeniu poznawczym, które w mojej ocenie posiadają potencjał aplikacyjny.

Przedstawiona do oceny rozprawa doktorska, **spełnia wymagania stawiane pracom doktorskim** określone w art. 13 Ustawy z dnia 14 marca 2003 roku o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. 2017 poz. 1789) w związku z art. 179 Ustawy z dnia 3 lipca 2018r. Przepisy wprowadzające ustawę - Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. 2018 poz.1669 z późn.zm.), w związku z czym, **wniosuję** do Rady Dyscypliny Inżynieria Chemiczna Politechniki Śląskiej **o dopuszczenie** mgr Damiana Kiełkiewicza do dalszych etapów postępowania doktorskiego.



Wniosek o wyróżnienie

Biorąc pod uwagę zakres prac oraz jakość uzyskanych wyników w zakresie pianek jak i klejów polihydroksyuretanowych, a także realność wdrożenia wyników do praktyki przemysłowej w postaci nowych bardziej ekologicznych materiałów poliuretanowych wstępnie zgłaszam wniosek do Rady Dyscypliny Inżynieria Chemiczna Politechniki Śląskiej o wyróżnienie pracy doktorskiej mgr Damiana Kiełkiewicza.

Decyzja o podtrzymaniu wniosku zostanie przez mnie potwierdzona podczas publicznej obrony po uzyskaniu satysfakcjonujących odpowiedzi na pytania.

