



dr hab. inż. Łukasz Kłapiszewski, prof. PP

WYDZIAŁ TECHNOLOGII CHEMICZNEJ
ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań, tel.: +48 61 665 37 48
e-mail: lukasz.klapiszewski@put.poznan.pl, www.put.poznan.pl

Poznań, 12.11.2024 r.

RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

mgra Damiana KIELKIEWICZA

zatytułowanej

Poliuretany niezocyjanianowe na bazie epoksydowanych olejów roślinnych

Podstawa: Uchwała Rady Dyscypliny Inżynieria Chemiczna Politechniki Śląskiej z dnia 16 października 2024 r. oraz stosowne pismo nr RDICH.512.12.2024 z dnia 16 października 2024 r. Przewodniczącej Rady Dyscypliny Inżynieria Chemiczna Politechniki Śląskiej Pani dr hab. inż. Agaty Jakóbk-Kolon, prof. PŚ.

Podstawa prawna: zgodność z elementami uwzględnionymi w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce.

Cel i zakres pracy

Przedłożona do recenzji rozprawa doktorska Pana mgra Damiana Kielkiewicza została zrealizowana w Katedrze Technologii Chemicznej Organicznej i Petrochemii Wydziału Chemicznego Politechniki Śląskiej. Praca została sfinansowana przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego w ramach projektu DWD/4/21/2020. Wykonano ją pod kierunkiem Pani prof. dr hab. inż. Anny Chrobok, niekwestionowanego autorytetu naukowego w zakresie szeroko rozumianej inżynierii oraz technologii chemicznej organicznej. Rola opiekuna pomocniczego przypadła Panu dr. hab. Lechowi Iwańskiemu – Liderowi Obszaru, Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej "Blachownia" w Kędzierzynie-Koźlu.

Założeniem badań, przeprowadzonych przez Doktoranta, było opracowanie skutecznej metody otrzymywania tworzyw polihydroksyuretanowych (PHU) z udziałem epoksydowanych olejów roślinnych, a także opracowanie produktów, takich jak: piany i kleje NIPU (poliuretany niezocyjanianowe) oraz przygotowanie założeń do technologii ich wytwarzania, umożliwiające włączenie do oferty Łukasiewicz – Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej „Blachownia” oraz potencjalne wdrożenie tychże materiałów do praktyki przemysłowej.

W pierwszym etapie prac eksperymentalnych Pan mgr Damian Kiełkiewicz przeprowadził badania nad epoksydacją olejów z karczocha hiszpańskiego oraz szafranowego i lnianego, która przebiegała w obecności nadtlenu wodoru i kwasu mrówkowego. Badania poprzedzono analizą składu i określeniem własności fizykochemicznych, a warunki reakcji oraz ilości czynników epoksydujących dostosowano do stopnia nienasylenia wykorzystanych olejów.

W kolejnym etapie badań uzyskane epoksydowane oleje Doktorant poddał karbonizacji w reakcji z ditlenkiem węgla, w celu uzyskania odpowiednich węglanów cyklicznych. W badaniach skupił się na skróceniu czasu syntezy oraz uzyskaniu produktów o maksymalnej reaktywności w reakcjach ze związkami poliaminowymi. Przeprowadzone przez Autora badania obejmowały szeroki przegląd katalizatorów, ze szczególnym uwzględnieniem IV-rzędowych soli amoniowych i fosfoniowych, katalizatorów organometalicznych, nieorganicznych oraz różnych cieczy jonowych. Warunki reakcji zostały dobrane na podstawie monitorowania jej postępu za pomocą spektroskopii w podczerwieni (IR) oraz analizy spadku liczby epoksydowej. Otrzymane produkty scharakteryzowano także z użyciem spektrometrii mas (MS) oraz jądrowego rezonansu magnetycznego (^1H NMR).

Ważnym elementem w ramach prowadzonych prac było zsyntezowanie tworzyw polihydroksyuretanowych z udziałem otrzymanych uprzednio węglanów cyklicznych oraz szeregu alifatycznych, cykloalifatycznych oraz aromatycznych poliamin. W celu poprawy właściwości mechanicznych, do sieciowania Doktorant użył adduktów oligoamidowych syntezowanych z zastosowaniem związków poliaminowych oraz dimeru kwasowego. Przeprowadzono również próby modyfikacji NIPU za pomocą plastyfikatorów oraz napełniaczy. Dla wybranych układów określono czasy żelowania oraz przeprowadzono analizy stabilności termicznej. Ponadto, wykonano wstępne badania mechaniczne otrzymanych produktów mające na celu ocenę ich właściwości użytkowych.

W ostatecznym efekcie, otrzymane tworzywa polihydroksyuretanowe stanowiły bazę do otrzymywania pian oraz klejów typu *hot-melt*. Pan mgr Damian Kiełkiewicz opracował kompozycje pianowe, skupiając się w szczególności na doborze węglanu cyklicznego o odpowiedniej reaktywności oraz środka spieniającego, a także określił optymalne warunki procesu spieniania. Dodatkowo, wykonał próby pozyskiwania pian NIPU u partnera przemysłowego mające na celu potwierdzenie możliwości ich otrzymywania w większej skali, a także przeprowadził serie badań dotyczących możliwości zastosowania NIPU jako kleju typu *hot-melt*.

Tematyka rozprawy doktorskiej zaproponowana przez Pana mgra Damiana Kiełkiewicza jest istotna zarówno z naukowego, ale nade wszystko przemysłowego punktu widzenia. Wszystkie zaproponowane, a następnie zrealizowane badania są aktualne i ściśle ze sobą powiązane. Wniosek ten wysuwam na podstawie obserwacji obecnych trendów w obrębie uprawianej przez Doktoranta tematyki badawczej, potwierdzonych danymi prezentowanymi w bazach naukowych.

Ocena układu wraz z oceną merytoryczną rozprawy

Recenzowana praca doktorska, zrealizowana w obrębie dyscypliny inżynieria chemiczna, została przedstawiona na 169 stronach maszynopisu w języku polskim. Pełen tytuł rozprawy, zdefiniowany przez Doktoranta, brzmi: *Poliuretany nieizocyjanianowe na bazie epoksydowanych olejów roślinnych* (tytuł w języku angielskim: *Plant oils based non-isocyanate polyurethanes*). Został on sformułowany poprawnie i w pełni odnosi się do prezentowanych w dysertacji doktorskiej wyników badań i całego zawartego w niej materiału badawczego.

Rozprawę doktorską otwiera *Spis treści* (str. 4–6), po którym Autor zamieścił *Wykaz stosowanych skrótów i akronimów* (str. 7–8). Kolejno, Doktorant uwzględnił: *Wprowadzenie i cel pracy* (str. 9–10) oraz *Część literaturową* (str. 11–39). W tejże części skupił się w szczególności na rozwinięciu tematyki w zakresie: (i) poliuretanów, w tym metod ich syntezy oraz monomerów izocyjanianowych; (ii) metod otrzymywania poliuretanów nieizocyjanianowych; (iii) NIPU z węglanów cyklicznych i poliamin, w tym przede wszystkim metod otrzymywania węglanów cyklicznych; (iv) katalizatorów reakcji związków epoksydowych i CO₂, w tym przede wszystkim cieczy jonowych, a także (v) zastosowania polihydroksyuretanów (jako kleje, powłoki czy piany).

Według recenzenta Pan mgr Damian Kielkiewicz w ramach przeglądu literatury dokonał dość rzetelnej analizy dostępnej bibliografii, powołując się na 111 pozycji bibliograficznych, opublikowanych głównie w ostatnich latach w uznanych czasopismach o cyrkulacji międzynarodowej. Stąd uważam, że przywołana część rozprawy stanowi dobrze przygotowany materiał będący wprowadzeniem do części badawczej i należy ją uznać za poprawnie opracowaną.

W kolejnej części dysertacji Doktorant zaprezentował *Wyniki badań i ich omówienie* (str. 40–94), w tym: (i) *Charakterystykę surowców* (oleju z karczocha hiszpańskiego, oleju szafranowego, oleju lnianego oraz epoksydowanego oleju sojowego); (ii) *Epoksydację olejów* (z karczocha hiszpańskiego, szafranowego oraz lnianego); (iii) *Otrzymywanie węglanów cyklicznych* (w wyniku karbonizacji oleju z karczocha hiszpańskiego, oleju szafranowego, oleju lnianego, epoksydowanego oleju sojowego oraz epoksydowanego oleju sojowego w skali wielkolaboratoryjnej); (iv) *Syntezę polihydroksyuretanów*.

Dalszą część rozprawy doktorskiej jest związana z analizą *Produktów polihydroksyuretanowych* (str. 95–119), w tym (i) pian polihydroksyuretanowych i przeprowadzonych z ich udziałem badań właściwości mechanicznych, analizy morfologii oraz testów otrzymywana w firmie Leda Polymer sp. z o.o., jak również (ii) klejów polihydroksyuretanowych.

Niezwykle istotną część pracy stanowi zaproponowana przez Doktoranta *Koncepcja instalacji wytwarzania poliuretanów nieizocyjanianowych* (str. 120–131), w obrębie której Autor uwzględnił schemat ideowy procesu otrzymywania cyklicznych węglanów, węzeł syntezy węglanów cyklicznych

100, węzeł syntezy pian polihydroksyuretanowych 200, węzeł syntezy klejów polihydroksyuretanowych 300 oraz wycenę kosztu wytworzenia NIPU.

W końcowej części pracy Autor uwzględnił: *Podsumowanie i wnioski* (rozdział 6; str. 132–135); *Część eksperymentalną* (rozdział 7; str. 136–154); *Wykaz dorobku naukowego* – z podziałem na ten związany z pracą doktorską, jak i pozostały (rozdział 8, str. 155–159), a także *Załączniki*, gdzie zaprezentowano w formie skanów dwa listy intencyjne (rozdział 9; str. 160–161) oraz *Literaturę*, stanowiącą całościowo 135 pozycji bibliograficznych (rozdział 10; str. 162–169).

Co do części eksperymentalnej Autor dość szczegółowo zaprezentował w niej wykorzystane w toku realizacji pracy (i) metody analityczne (spektroskopię w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR), chromatografię gazową (GC), analizę termiczną (TGA i DSC), spektrometrię masową (MS) spektroskopię magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR), skaningową mikroskopię elektronową (SEM), analizy miareczkowe, analizę lepkości, oznaczanie czasu żelowania czy analizy mechaniczne), (ii) odczynniki, (iii) aparaturę badawczą oraz (iv) procedury preparatywne.

Podsumowując część dotyczącą oceny układu rozprawy, stwierdzam, że przedstawione przez Autora elementy pracy są w zdecydowanej większości poprawnie ułożone i oznaczone, umożliwiając czytelnikowi właściwą orientację oraz przebrnięcie przez materiał badawczy w niej zawarty.

Przechodząc do oceny merytorycznej recenzowanej rozprawy doktorskiej stwierdzam, że najogólniej rzecz ujmując dotyczy ona opracowania metody otrzymywania tworzyw polihydroksyuretanowych z udziałem epoksydowanych olejów roślinnych, a także zaprojektowania produktów w postaci pian i klejów NIPU wraz z przygotowaniem założeń do technologii ich wytwarzania i potencjalnego wdrożenia.

Na podstawie uzyskanych przez Pana mgra Damiana Kiełkiewicza wyników badań wnioskowano, że oleje roślinne, takie jak: olej z karczocha hiszpańskiego, szafranowy i lniany są wartościowymi surowcami do syntezy węglanów cyklicznych, które mogą być skutecznie wykorzystane w produkcji poliuretanów nieizocyjanianowych. Zastosowanie przez Doktoranta tych środowiskowych surowców umożliwia zrównoważone podejście do produkcji materiałów polimerowych, co jest szczególnie istotne w obliczu globalnych trendów dążących do redukcji śladu węglowego oraz promowania produkcji zgodnej z zasadami zrównoważonego rozwoju i gospodarki o obiegu zamkniętym. Dzięki wykorzystaniu olejów roślinnych Autor częściowo zastąpił tradycyjne surowce ropopochodne oraz całkowicie wyeliminował użycie toksycznych izocyjanianów z procesu syntezy poliuretanów. Takie podejście przyczynia się nie tylko do poprawy profilu ekologicznego produkcji, ale także do tworzenia bardziej przyjaznych środowisku materiałów.

Ponadto, Doktorant w ramach prowadzonych badań opracował skuteczną metodę epoksydacji wybranych olejów roślinnych, wykorzystując reakcję z kwasem mrówkowym i nadtlakiem wodoru.

Przeprowadził optymalizację warunków procesu, co pozwoliło na uzyskanie oleju o maksymalnej liczbie grup epoksydowych. Ustalił także kluczowe parametry, takie jak: czas reakcji, temperatura oraz stosunek reagentów, które zapewniły wysoką efektywność epoksydacji, przy jednoczesnym zachowaniu jakości i stabilności produktu końcowego.

Ważnym etapem badań było uzyskanie przez Autora węglanów cyklicznych w wyniku karbonizacji epoksydowanych olejów z CO₂, a następnie ich sieciowanie za pomocą poliamin. Szczególne znaczenie miało zastosowanie poliamin alifatycznych i cykloalifatycznych z co najmniej dwiema pierwszorzędowymi grupami aminowymi, które zapewniły pełne usieciowanie węglanów cyklicznych. Poliaminy z drugo- i trzeciorzędowymi grupami aminowymi oraz poliaminy aromatyczne wykazywały niższą reaktywność, co potwierdziło kluczowe znaczenie odpowiedniego doboru związków sieciujących dla osiągnięcia optymalnych właściwości mechanicznych i termicznych polimerów.

Istotną rolę odegrało przeprowadzenie przez Doktoranta badań nad modyfikacją NIPU za pomocą napełniaczy, takich jak: nanoglinki, krzemionki oraz włókna naturalne. Wprowadzenie tych dodatków znacząco poprawiło sztywność, wytrzymałość mechaniczną oraz stabilność termiczną, co otworzyło nowe możliwości zastosowań NIPU, np. w lekkich strukturach kompozytowych, izolacjach termicznych oraz elastycznych pianach.

Najważniejszy, według recenzenta, etap prac stanowiło opracowanie produktów o wysokim potencjale komercyjnym, takich jak: piany i kleje NIPU. Przeprowadzone przez Doktoranta testy praktyczne u partnera przemysłowego, firmy Leda Polymers sp. z o.o., potwierdziły możliwość produkcji pian NIPU na skalę wielkolaboratoryjną, co otworzyło drogę do potencjalnego wdrożenia tychże materiałów do masowej produkcji. Opracowane piany cechują się stabilnymi właściwościami mechanicznymi dzięki optymalizacji procesu spieniania i sieciowania, a kleje typu *hot-melt* wykazują dobrą trwałość, elastyczność oraz znakomite parametry adhezyjne, co czyni je konkurencyjną alternatywą dla tradycyjnych klejów opartych na izocyjanianach.

Pan mgr Damian Kiełkiewicz w wyniku realizacji pracy doktorskiej opracował skuteczną metodę otrzymywania poliuretanów nieizocyjanianowych z udziałem epoksydowanych olejów roślinnych w reakcji cyklicznych węglanów z poliaminami, tym samym eliminując toksyczne izocyjaniany wykorzystywane w procesie otrzymywania tworzyw poliuretanowych. Dowiódł tym samym, że rozwój ekologicznych, nieizocyjanianowych poliuretanów z wykorzystaniem olejów roślinnych ma duży potencjał, zarówno pod względem technologicznym, jak i komercyjnym. Ich wdrożenie w przemyśle może przyczynić się do zrównoważonego rozwoju, jednocześnie oferując produkty o wysokiej wydajności i funkcjonalnych właściwościach.

O znaczeniu pomysłu zrealizowanego w ramach pracy doktorskiej pośrednio świadczą także dołączone do rozprawy listy intencyjne wyrażające zainteresowanie wytwarzaniem opracowanych wyrobów na skalę przemysłową. Listy te wystosowali: (i) Prezes Zarządu Agnieszka Sitarz reprezentująca firmę Leda Polymers Sp. z o.o. oraz (ii) Prezes Zarządu Jacek August reprezentujący firmę OCTANO sp. z o.o. sp. k.

Podsumowując wartość merytoryczną ocenianej rozprawy doktorskiej, powstałej w ramach postępowania o nadanie stopnia naukowego doktora przez Pana mgra Damiana Kiełkiewicza stwierdzam, że cele/koncepcje są właściwie opracowane, a zrealizowane przez Doktoranta badania w pełni potwierdzają, że zostały one osiągnięte.

W tym miejscu pozwolę sobie jedynie przywołać najistotniejsze mankamenty ocenianej pracy lub drobne pytania/komentarze, które nie umniejszają wartości merytorycznej prezentowanych rezultatów oraz mojej pozytywnej oceny całej rozprawy:

- dysertacja doktorska zawiera pewną ilość błędów edytorskich i stylistycznych (brak znaków interpunkcyjnych, literówki, podwójne spacje, *etc.*), których nie będę w tym miejscu szczegółowo przytaczał;
- w języku polskim jednostki takie, jak: °C czy % nie powinny być od liczby oddzielane spacją – w recenzowanej pracy Doktorant używał różnych form;
- niektóre rysunki są nie najlepszej jakości, głównie chodzi o jakość podpisów czy skalę na osiach. Proszę w przyszłości zwracać na to większą uwagę.
- nie ma sensu wyszczególniać tylko jednego podrozdziału, jak to Doktorant uczynił w obrębie sekcji 2.3.1. oraz 2.4.1. Uważam za zasadne „wciągnięcie” tych treści do odpowiednio wcześniejszych podrozdziałów (w tym przypadku 2.3. oraz 2.4.).
- w spisie treści występują drobne przesunięcia, jak to ma miejsce np. w rozdziale 4 – po podrozdziale 4.1. powinien znaleźć się podrozdział 4.2., a niej jak to ma miejsce w pracy 4.6.;
- uważam, że część eksperymentalna w monografii doktorskiej powinna być zamieszczona przed częścią powiązaną z wynikami badań oraz dyskusją;
- w pracy brakuje rozdziału *Streszczenie* oraz odpowiedniego przełożenia tego rozdziału na język angielski (*Abstract*). Rozdział taki mógłby stanowić swoiste, krótkie wskazanie założeń i głównych wniosków wynikających z realizacji pracy doktorskiej. Ponadto, forma angielska umożliwiłaby zapoznanie z treścią pracy szerszego grona odbiorców na całym świecie;
- chciałbym także zasugerować, aby w przyszłości przed właściwym określeniem celu badawczego w jakiegokolwiek pracy naukowej pomyślał Pan nad hipotezą badawczą – myślę, że

to ułatwia dalsze, merytoryczne precyzowanie celu badawczego i określenie zakresu działań w obrębie realizowanego tematu.

- czy podczas prowadzonych prac badawczych posługiwał się Pan metodą planowania eksperymentów (ang. *Design of Experiments*), która w sposób systematyczny i strukturalny pozwoliłaby na zrozumienie relacji przyczynowo-skutkowej w realizowanych procesach?
- nie podlega wątpliwości, że tematyka dysertacji doktorskiej jest bardzo interesująca, zarówno z naukowego, ale nade wszystko praktycznego punktu widzenia, czy mogę jednak prosić Pana o wskazanie najważniejszego osiągnięcia naukowego? Który etap prac był według Pana kluczowy i dlaczego?
- co skłoniło Pana do wyboru takich właśnie olejów roślinnych, jakich użył Pan w pracy? Czy można podjąć próbę wykorzystania innych rodzajów olejów, a jeśli tak to jakich?
- czy może Pan wskazać konkretne obszary działań w obrębie uprawianej tematyki badawczej, które można by rozwijać w kolejnych pracach w pierwszej kolejności i dlaczego?

Wypunktowane powyżej pytania czy komentarze są raczej symboliczne, a niektóre z nich wynikają wyłącznie z ciekawości recenzenta.

Ocena całego dorobku naukowego

Na koniec, chciałbym pokrótce podsumować dotychczasową aktywność naukowo-wdrożeniową Pana mgra Damiana Kiełkiewicza. Podzielę ją na dwie części – związaną z dysertacją doktorską oraz pozostałą.

W wyniku przeprowadzonych badań powiązanych z rozprawą doktorską powstały trzy publikacje naukowe (*Open Journal of Chemistry*, *Przemysł Chemiczny* oraz *Molecules*). Artykuły te zostały opublikowane w latach 2023-2024 i we wszystkich tych pracach Doktorant jest pierwszym autorem. Ponadto, w ramach tematyki rozwijanej w rozprawie powstały dwa zgłoszenia patentowe: (i) *Sposób wytwarzania niezocyjanianowej piany polihydroksyuretanowej* oraz (ii) *Sposób wytwarzania tworzyw polihydroksyuretanowych o obniżonej palności*, które potwierdzają użyteczny charakter realizowanych badań.

Jeśli chodzi o pozostały dorobek to Doktorant jest współautorem trzech innych publikacji naukowych opublikowanych w latach 2013-2022 (*Przemysł Chemiczny* – 2 sztuki oraz *International Journal of Biological Macromolecules* – 1 sztuka). Ponadto, jest współtwórcą aż 28 przyznanych patentów lub zgłoszeń patentowych. Ten element działalności Pana mgra Damiana Kiełkiewicza zasługuje na słowa wyróżnienia.

W pozostałym dorobku Doktoranta można także odnaleźć współautorstwo w 15 prezentacjach związanych z referatami konferencyjnymi, komunikatami ustnymi oraz posterami. Pan Damian Kielkiewicz uczestniczył również w 7 projektach badawczych finansowanych w ramach środków: (i) dotacji celowej Sieci Badawczej Łukasiewicz; (ii) Narodowego Centrum Badań i Rozwoju; (iii) Programu Horyzont 2020 oraz (iv) Programu Horyzont Europa. Rozpatrując inne osiągnięcia Doktoranta można przytoczyć 4 wdrożenia do praktyki przemysłowej, powiązane z ZCh „Organika-Sarzyna” w Nowej Sarzynie (2), *Khouzestan Petrochemical Company* w Bandar Imam w Iranie (1) oraz Silekol Sp. z o.o. (1).

Całokształt dorobku naukowego Pana mgra Damiana Kielkiewicza oceniam pozytywnie.

Wniosek końcowy

Podsumowując, chciałbym zaznaczyć wkład Pana mgra Damiana Kielkiewicza w rozwój uprawianej dyscypliny naukowej, w szczególności w zakresie działań dotyczących opracowania skutecznej metody otrzymywania tworzyw polihydroksyuretanowych z udziałem epoksydowanych olejów roślinnych, a także zaprojektowania produktów w postaci pian i klejów NIPU wraz z przygotowaniem założeń do technologii ich wytwarzania oraz potencjalnego wdrożenia do praktyki przemysłowej.

Sposób zaplanowania eksperymentów, zrealizowania badań, jak i forma przedstawienia wyników świadczą o kompetencjach naukowo-badawczych Doktoranta i są dowodem Jego dobrego poziomu przygotowania do prowadzenia badań naukowych czy pracy w przemyśle.

Na podstawie oceny rozprawy doktorskiej Pana mgra Damiana Kielkiewicza zatytułowanej *Poliuretany nieizocyjanianowe na bazie epoksydowanych olejów roślinnych* stwierdzam, że recenzowana praca spełnia wszystkie wymogi formalne i zwyczajowe w świetle istniejącego prawa.

Wnioskuje zatem do Wysokiej Rady Dyscypliny Inżynieria Chemiczna Politechniki Śląskiej, o przyjęcie pracy i przeprowadzenie dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Julian Kizniński