

Prof. dr hab. inż. Agnieszka Wróblewska
Instytut Technologii Chemicznej Organicznej
Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej
Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie

Recenzja

pracy doktorskiej Pana mgr inż. Marcina Borowicza
pt. **„Synteza i zastosowanie nowych biopolioli na bazie surowców
roślinnych do produkcji biokompozytów w postaci sztywnych pianek
poliuretanowo-poliizocyjanurowych”**

Promotor pracy: dr hab. inż. Joanna Paciorek-Sadowska, prof. nadzw.

Promotor pomocniczy: dr inż. Joanna Liszkowska

1. Aktualność i cel pracy

Przedstawiona do recenzji praca poświęcona jest szerokim badaniom nad otrzymywaniem biopolioli przy wykorzystaniu olejów z gorczycy białej oraz z wiesiołka dwuletniego i zastosowaniu otrzymanych biopolioli do syntezy nowych, sztywnych pianek poliuretanowo-poliizocyjanurowych.

Zarówno poliiole jak i sztywne pianki poliuretanowo-poliizocyjanurowe znajdują bardzo liczne zastosowania. Poliiole są między innymi wykorzystywane do produkcji materaców, pianek do foteli lub kompletów wypoczynkowych, foteli samochodowych, desek rozdzielczych, izolacji cieplnych w pojazdach chłodniczych, pinek budowlanych, siodeł rowerowych, zelówek do butów sportowych, podłóg do placów zabaw i boisk sportowych oraz klejów do ich montażu. Natomiast sztywne pianki poliuretanowo-poliizocyjanurowe znalazły zastosowanie jako materiały termoizolacyjne w budownictwie (termoizolacje ścian, podłóg, stropów, stropodachów, dachów spadzistych), izolacje akustyczne, jako materiały konstrukcyjne wykorzystywane przy

1

budowie tuneli, elewacji, kadłubów samolotów, łożdzi, czy szybkiej kolei oraz do produkcji na przykład past BHP.

Przedstawiona w tej pracy metoda otrzymywania sztywnych pianek poliuretanowo-poliizocyjanurowych przy wykorzystaniu biopolioli otrzymanych przy zastosowaniu naturalnych olejów z gorczycy białej i z wiesiołka dwuletniego stanowi jedną z interesujących, alternatywnych dróg otrzymywania tego typu materiałów. Produkcja olejów roślinnych wzrasta cały czas na świecie, również tych rzadziej spotykanych. Dzieje się tak dlatego, że stale zwiększa się ich wykorzystanie nie tylko w przemyśle spożywczym, ale również w przemyśle kosmetycznym, farmaceutycznym, w syntezach organicznych i w produkcji polimerów. Oleje roślinne nie zawsze charakteryzują się niską ceną, ale dużą zaletą ich stosowania jest ich łatwa dostępność, przyjazność dla środowiska naturalnego i odnawialność. Dzięki temu nowe technologie opracowywane z ich udziałem mogą spełniać zasadę zrównoważonego rozwoju, a materiały wytwarzane z wykorzystaniem tych nowych technologii posiadają dobre właściwości użytkowe i często są łatwiej biodegradowalne. Badania przedstawione w pracy są aktualne i mogą w przyszłości być podstawą do powiększenia skali badanych procesów z laboratoryjnej do przemysłowej. Celowość podjętych badań, biorąc pod uwagę liczne zastosowania zarówno polioli, jak i sztywnych pianek poliuretanowo-poliizocyjanurowych jest uzasadniona.

Celem niniejszej pracy było:

- 1) przygotowanie charakterystyki naturalnych olejów z gorczycy białej i z wiesiołka dwuletniego za pomocą metod analitycznych i instrumentalnych w celu oceny ich przydatności jako surowców do otrzymywania polioli,
- 2) opracowanie powtarzalnej metody otrzymywania biopolioli z tych olejów, w wyniku dwuetapowej przemiany polegającej na epoksydacji wiązań nienasyconych kwasem nadoctowym wytwarzanym in situ z kwasu octowego i nadtlenku wodoru oraz na otwarciu otrzymanych pierścieni epoksydowych za pomocą odpowiedniego glikolu,
- 3) scharakteryzowanie otrzymanych biopolioli za pomocą metod analitycznych i instrumentalnych,
- 4) zastosowanie otrzymanych biopolioli do otrzymywania metodą jednoetapową nowych materiałów poliuretanowych w postaci sztywnych pianek

poliuretanowo-poliizocyjanurowych i opracowanie receptur otrzymywania tych materiałów,

- 5) zbadanie otrzymanych sztywnych pianek poliuretanowo-poliizocyjanurowych pod kątem właściwości: przetwórczych, mechanicznych, starzeniowych, termoizolacyjnych, ogniowych, a także zbadanie ich podatności na biodegradację.

Cele postawione w niniejszej pracy zostały zrealizowane. Realizacja ich wymagała od Doktoranta wysokiego poziomu wiedzy związanej z prowadzeniem procesów otrzymywania polioli (w tym procesu epoksydacji wiązań nienasyconych), z metodami syntezy sztywnych pianek poliuretanowo-poliizocyjanurowych oraz znajomości różnych metod analitycznych i instrumentalnych służących do opisu właściwości i budowy zarówno surowców stosowanych na poszczególnych etapach badań, jak i produktów.

2. Zakres pracy

Recenzowana praca napisana jest w układzie tradycyjnym i liczy 225 stron. Dysertacja jest ilustrowana 17 rysunkami oraz 39 tabelami i zacytowano w niej 323 pozycje literaturowe (należy podkreślić, że prawie 68% publikacji zawartych w spisie literatury to publikacje, które ukazały się w latach 2009-2019). Część literaturową poprzedza wykaz stosowanych skrótów, streszczenie w języku polskim i angielskim oraz wstęp.

W części literaturowej w podpunkcie I.1 Doktorant przedstawił w sposób ogólny podstawowe reakcje zachodzące podczas syntezy sztywnych pianek poliuretanowo-poliizocyjanurowych (PUR-PIR), tzn. reakcję prowadzącą do utworzenia wiązania uretanowego i reakcję trimeryzacji składnika izocyjanianowego prowadzącą do utworzenia pierścienia izocyjanurowego i warunki, w których te reakcje jest najkorzystniej prowadzić, a także omówił szczegółowo dwie główne, przemysłowe metody otrzymywania sztywnych pianek poliuretanowo-poliizocyjanurowych (prepolimerową i jednoetapową). Ponadto Doktorant opisał w jaki sposób składniki podstawowe (poliole oraz izocyjaniany) i składniki dodatkowe (środki powierzchniowo czynne, antypireny, porofory i napelniacze), stosowane do syntezy sztywnych pianek PUR/PIR, mogą wpływać na właściwości gotowego produktu, a także jaki wpływ na te

właściwości ma budowa chemiczna samych pianek. Ostatnim zagadnieniem omówionym w tym punkcie były zastosowania sztywnych pianek PUR/PIR.

W części literaturowej w podpunkcie I.2 Doktorant omówił szeroko surowce stosowane do produkcji sztywnych pianek poliuretanowo-poliizocyjanurowych. Szczególną uwagę zwrócił na metody otrzymywania surowców polioliowych (poliestroli oraz polieteroli) i poliizocyjanianowych, a także opisał podstawowe katalizatory, związki powierzchniowo czynne, antypireny i porofory stosowane do otrzymywania sztywnych pianek PUR/PIR.

W części literaturowej w podpunkcie I.3 Doktorant przedstawił dalsze kierunki badań nad rozwojem nowych technologii produkcji sztywnych pianek poliuretanowo-poliizocyjanurowych, w których głównie należy brać pod uwagę zasadę zrównoważonego rozwoju. Jest to związane ze stosowaniem w przyszłości do otrzymywania pianek PUR/PIR surowców pochodzenia naturalnego, między innymi bioglikoli, biopolioli, biosurfaktantów i bionapełniaczy oraz ze zmniejszeniem toksyczności tych pianek przez ograniczenie stosowania izocyjanianów. Doktorant w tej części pracy opisał otrzymywanie bioglikoli z gliceryny, z odpadowej biomasy, czy przez hydrolizę cukrów, a także przedstawił otrzymywanie biopolioli z olejów roślinnych lub polimerów biodegradowalnych (np. polilaktydu czy polihydroksymaślanu). Ponadto podał przykłady kilku bezizocyjanianowych metod wytwarzania poliuretanów, np. w reakcji polikondensacji z wykorzystaniem chloromrówczanów lub węglanów alifatycznych i amin.

Podpunkt I.4 części literaturowej jest kontynuacją podpunktu I.3 i dotyczy otrzymywania biokompozytów poliuretanowych. Doktorant opisał w nim biokompozyty poliuretanowe otrzymywane przy użyciu biopolioli zsyntezowanych przy wykorzystaniu między innymi oleju sojowego, rzepakowego, palmowego, z szafranu tybetańskiego, słonecznikowego, czy biopoliolu pochodzenia naturalnego jakim jest olej rycynowy, który zawiera 80% kwasu rycynowego. W większości przypadków zastosowanie tych biosurowców pozwoliło polepszyć właściwości otrzymywanych materiałów, w tym właściwości termoizolacyjne, czy mechaniczne. W tym podpunkcie Doktorant przedstawił też literaturowe doniesienia na temat wykorzystania w syntezie poliuretanów takich bionapełniaczy, jak: lignina, celuloza, odpadowe włókna drzewne, kora dębu szypułkowego, zmielona kawa, odpadowe łupiny orzecha laskowego i włoskiego, makuchy rzepakowe z tłoczenia oleju, sizal, włókno bambusowe, włókno z liści drzewa herbacianego, czy chitozan. W przypadku zastosowania większości z tych bionapełniaczy

również obserwowano polepszenie właściwości otrzymywanych materiałów poliuretanowych, co pozwoliło znaleźć nowe zastosowania takim materiałom np.: do produkcji piankowych izolacji akustycznych, czy do otrzymywania materiałów biomedycznych.

W przedostatnim podpunkcie części literaturowej (podpunkt I.5) Doktorant omówił szczegółowo zagadnienia związane ze środowiskową degradacją materiałów polimerowych zachodzącą pod wpływem czynników abiotycznych i biotycznych. Dużo uwagi poświęcił opisowi ciekłych i stałych środowisk biodegradacji, a także mechanizmowi biodegradacji poliuretanów i wpływie grzybów, bakterii oraz enzymów na jej przebieg.

Część literaturową kończy podpunkt I.6, w którym Doktorant przedstawił wnioski wypływające z zagadnień omówionych w części literaturowej pracy doktorskiej. Przedstawiony przegląd literaturowy w pełni uzasadnia podjęcie badań, a informacje w nim zawarte zostały uwzględnione w części doświadczalnej do analizy uzyskanych przez Doktoranta wyników badań.

Przed częścią doświadczalną znajduje się krótki rozdział (Rozdział II) opisujący cel i zakres pracy, w którym Doktorant przedstawił kolejne etapy swojej pracy badawczej, z których dwa główne to synteza biopolioli z wykorzystaniem wybranych olejów roślinnych i synteza nowych pianek PUR/PIR z wykorzystaniem tych biopolioli.

W części doświadczalnej (Rozdział III) Doktorant zaprezentował najpierw surowce stosowane do syntezy biopolioli i metody służące do opisu budowy chemicznej, składu i właściwości wybranych do badań dwóch olejów roślinnych - z gorczycy białej i z wiesiołka dwuletniego, ich epoksydowanych pochodnych, a także polioli otrzymanych z wykorzystaniem tych epoksydowanych olejów. Później opisał w sposób ogólny sposób otrzymywania polioli wraz z aparaturą stosowaną do ich otrzymywania, dzieląc ten proces otrzymywania na dwa etapy: 1) epoksydacja wiązań nienasyconych w olejach z gorczycy białej i z wiesiołka dwuletniego i 2) otrzymywanie polioli przez otwarcie pierścieni epoksydowych w reakcji z odpowiednimi glikolami.

Następnie Doktorant przedstawił wyniki badań nad otrzymywaniem biopolioli z oleju z gorczycy białej, w których do otrzymania epoksydowanego oleju zastosował jako czynnik epoksydujący kwas nadoctowy wytwarzany in situ w reakcji 30-proc. nadtlenku wodoru z kwasem octowym. Stosunek molowy reagentów, tzn. oleju z gorczycy białej do kwasu octowego do nadtlenku wodoru i do kwasu siarkowego podczas epoksydacji oleju

wynosił 1:1:1:1:0,02 lub 1:1:1,5:0,02, a liczba moli poszczególnych reagentów została obliczona na podstawie liczby jodowej surowego oleju, która wynosiła 0,426 mol/100g tłuszczu. Na podstawie profilu kwasów tłuszczowych podanego przez producenta dla oleju z gorczycy białej Doktorant przyjął, że cząsteczkę tego oleju można opisać w sposób przybliżony jako trójgliceryd kwasów: oleinowego, erukowego i linolowego (kwasów jakie miały największy udział procentowy w oznaczonym przez producenta profilu kwasów tłuszczowych dla tego oleju). Badania te pokazały, że zwiększenie ilości użytego w procesie epoksydacji nadtlenu wodoru w stosunku do kwasu octowego powoduje wzrost wydajności procesu epoksydacji. W drugim etapie Doktorant z 4 otrzymanych epoksydowanych olejów roślinnych otrzymał polioli. Reakcje otwierania pierścieni epoksydowych przeprowadził z udziałem odpowiednich dioli: 2,2'-merkaptodietanolu i glikolu dietylenowego.

Podobne badania Doktorant wykonał dla oleju z wiesiołka dwuletniego, przyjmując, że cząsteczkę tego oleju można opisać w sposób przybliżony jako trójgliceryd kwasów: oleinowego, linolowego i trans-linolenowego (również tutaj były to kwasy, które miały największy udział procentowy w oznaczonym przez producenta profilu kwasów tłuszczowych dla tego oleju). Przy czym reakcje otwierania pierścieni epoksydowych przeprowadził z udziałem takich dioli, jak: 2,2'-merkaptodietanol, glikol dietylenowy i 1,4-butanodiol. Badania te pokazały, że również w przypadku oleju z wiesiołka dwuletniego zwiększenie ilości użytego w procesie epoksydacji nadtlenu wodoru w stosunku do kwasu octowego powoduje wzrost wydajności procesu epoksydacji, przy czym wzrost ten nie jest już tak znaczący (z około 40% do 54%).

Porównanie wydajności polioli dla dwóch badanych olejów roślinnych pokazało, że dla oleju z gorczycy białej otrzymano zakładane surowce biopoliolowe z wydajnością od 95 do 99%, natomiast w przypadku oleju z wiesiołka dwuletniego wydajności te były niższe i wynosiły 63 do 81%.

Osiem otrzymanych na bazie oleju z gorczycy białej i wiesiołka dwuletniego polioli Doktorant poddał szczegółowym badaniom instrumentalnym, a następnie zastosował do otrzymywania sztywnych pianek poliuretanowo-poliizocyjanurowych. Pianki te otrzymywał metodą jednostopniową, poprzez częściowe zastąpienie petrochemicznego polioliu (Rokopol RF-551), stanowiącego jeden ze składników receptury pianki, otrzymanymi biopoliolami. W skład receptury pianki, oprócz polioliu petrochemicznego i biopolioliu otrzymanego przez Doktoranta, wchodził poliizocyjanian (polimeryczny

metylodifenylodiiizocyjanian – Puracyn B), katalizator tworzenia wiązania uretanowego (33% roztwór 1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktanu w glikolu dietylenowym - DABCO), katalizator trimeryzacji grup izocyjanianowych (33% roztwór octanu potasu w glikolu dietylenowym), środek powierzchniowo czynny (polieterowy kopolimer polidimetylosiloksanu – Tegostab 8460), porofor (mieszanka 1,1,1,3,3,3-pentafluorobutanu i 1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropanu w stosunku masowym 93:7 – Salkone HFC 365/227) oraz środek zmniejszający palność (tri(2-chloro-1-metylenoetyleno)fosforan – Antiblaze TCMP). Otrzymane sztywne pianki PUR/PIR Doktorant poddał szczegółowym badaniom pod kątem właściwości: przetwórczych, mechanicznych, starzeniowych, termoizolacyjnych, ogniowych, a także zbadał ich podatności na biodegradację.

Z badań przeprowadzonych przez Doktoranta wynika przede wszystkim, że otrzymane biopolioli mogą być zastosowane do częściowego zastąpienia polioliu petrochemicznego w recepturze sztywnych pianek poliuretanowo-poliizocyjanurowych, jednakże całkowite wykluczenie polioliu petrochemicznego z receptury pianki nie jest możliwe, gdyż w zależności od stosowanego polioliu, po przekroczeniu pewnej jego zawartości, otrzymane materiały traciły właściwości pianek sztywnych, np. strukturę porowatą, czy wytrzymałość mechaniczną. Ponadto zastosowanie biopolioli z oleju z gorczycy białej oraz z wiesiołka dwuletniego poprawiło odporność na starzenie otrzymanych materiałów, a pianki zawierające w swojej strukturze atomy siarki wykazywały wzrost odporności na ogień wraz ze wzrostem udziału biopolioli w recepturze pianki. Badania nad biodegradacją otrzymanych pianek pokazały również, że dodatek polioliu zwiększał stopień biodegradacji otrzymanych materiałów.

Na końcu części doświadczalnej znajdują się podsumowanie i wnioski oraz analiza ekonomiczna procesu syntezy biopolioli, wskazująca na to, że ceny biopolioli otrzymanych z oleju z wiesiołka dwuletniego są znacznie wyższe od cen polioli otrzymanych z wykorzystaniem oleju z gorczycy białej. Jednocześnie ceny polioli otrzymanych z wykorzystaniem oleju z gorczycy białej są prawie dwa razy niższe od cen polioli komercyjnych, dlatego te polioli mogą w przyszłości znaleźć zastosowanie jako zamienniki polioli petrochemicznych.

Wyniki badań przedstawione przez Doktoranta zostały opracowane w formie: 10 artykułów z listy JCR (co zasługuje na duże podkreślenie), 3 artykułów spoza listy JCR, 2

patentów, 5 zgłoszeń patentowych, 15 publikacji w materiałach konferencyjnych i wydawnictwach o charakterze monografii i 19 prezentacji konferencyjnych.

W dalszej części pracy znajdują się dane bibliograficzne cytowanej literatury, wykaz rysunków i tabel oraz wykaz publikacji Doktoranta.

3. Ocena pracy

Do oryginalnych osiągnięć recenzowanej pracy doktorskiej należy zaliczyć:

- 1) opracowanie metody otrzymywania biopolioli z naturalnych olejów z gorczycy białej i z wiesiołka dwuletniego, w wyniku dwuetapowej przemiany polegającej na epoksydacji wiązań nienasyconych kwasem nadoctowym oraz na otwarciu otrzymanych pierścieni epoksydowych za pomocą odpowiedniego glikolu,
- 2) wykazanie możliwości zastosowania otrzymanych biopolioli w syntezie sztywnych pianek poliuretanowo-poliizocyjanurowych, poprzez częściowe zastąpienie polioliu petrochemicznego przez biopoliol otrzymany z oleju z gorczycy białej lub z wiesiołka dwuletniego,
- 3) opracowanie receptur otrzymywania metodą jednoetapową sztywnych pianek poliuretanowo-poliizocyjanurowych o właściwościach przetwórczych, mechanicznych, starzeniowych, termoizolacyjnych i ogniowych zbliżonych do właściwości pianek poliuretanowo-poliizocyjanurowych otrzymywanych przy wykorzystaniu polioli petrochemicznych, ale jednocześnie ulegających szybszej biodegradacji, co ma duże znaczenie dla otaczającego nas środowiska naturalnego.

Opracowanie i analiza uzyskanych wyników badań wskazują na to, że Doktorant jest dobrze przygotowany do prowadzenia badań doświadczalnych. Recenzowaną pracę cechuje staranność formy i jasne formułowanie wniosków, jednak odnosząc się do pracy należy wnieść kilka uwag:

- 1) oleje roślinne mogą być cennym, naturalnym surowcem do otrzymywania biopolioli. W pracy zbyt ogólnie opisano główne oleje roślinne (rzepakowy, słonecznikowy, palmowy i kokosowy oraz sojowy), podając główne obszary upraw roślin, z których pozyskuje się te oleje, ale nie podając wielkości ich

produkcji i nie podkreślając, że produkcja tych olejów ciągle wzrasta. Ponadto w pracy nie przedstawiono jakie inne oleje produkowane w mniejszych ilościach, ale znajdujące zastosowania w przemyśle spożywczym, kosmetycznym i farmaceutycznym oraz o potencjalnych, przyszłych zastosowaniach w przemyśle chemicznym są produkowane w Polsce. Jaka jest wielkość produkcji tych olejów? Z grupy tych olejów Doktorant wybrał dwa do otrzymywania polioli, biorąc pod uwagę głównie stopień nienasycenia tych olejów. Jakie inne oleje roślinne otrzymywane w Polsce mogłoby być w przyszłości zastosowane do produkcji sztywnych pianek PUR-PIR?

- 2) w opisie sposobu prowadzenia procesu epoksydacji olejów z gorczycy białej i z wiesiołka dwuletniego Doktorant zawarł informację o tym, że w fazie wodnej oznaczał nieprzereagowany nadtlenek wodoru, jednak nie podał w tekście pracy jaką metodą prowadził te oznaczenia i jakie były wyniki tych oznaczeń.
- 3) w przypadku epoksydacji oleju z gorczycy białej przy stosunku molowy reagentów: olej z gorczycy białej do kwasu octowego do nadtlenu wodoru i do kwasu siarkowego 1:1:1:1:0,02, Doktorant przyjął, że epoksydacji uległo wiązanie podwójne we fragmencie pochodzącym od kwasu oleinowego oraz wiązanie podwójne (to bliżej grupy estrowej) we fragmencie pochodzącym od kwasu linolowego. W tekście pracy brakuje wyjaśnienia przyjęcia przez Doktoranta takiego kierunku epoksydacji wiązań podwójnych.
- 4) kwas octowy reaguje z nadtlentkiem wodoru w stosunku molowym 1:1 w celu otrzymania 1 mola kwasu nadooctowego. Przy zwiększeniu stosunku molowego kwas octowy : nadtlenek wodoru do 1:1,5 nadal w rezultacie otrzymamy jeden mol kwasu nadooctowego. Jednocześnie Doktorant zaobserwował przy tym nadmiarze nadtlenu wodoru znaczące zwiększenie ilości grup nienasyconych ulegających epoksydacji (wydajność epoksydacji wzrosła z 64,08% do 90,14%). W jaki sposób można więc to wyjaśnić? Czy Doktorant prowadził na przykład badania przy dwukrotnym, jednoczesnym nadmiarze kwasu octowego i nadtlenu wodoru w stosunku do oleju roślinnego?
- 5) porównując wartości wydajności procesu epoksydacji uzyskane dla epoksydowanych olejów z gorczycy białej EG3i EG4, nasuwa się pytanie z czego wynikają takie różnice w wydajności procesu epoksydacji – dla EG3 wydajność

epoksydacji wynosi 90,14, a dla EG4 77,46%, mimo, że ilości reagentów i warunki syntez są takie same?

- 6) w przypadku epoksydacji oleju z wiesiołka dwuletniego (podobnie jak w przypadku epoksydacji oleju z gorczycy białej) przy stosunku molowy reagentów: olej z wiesiołka dwuletniego do kwasu octowego do nadtlenu wodoru i do kwasu siarkowego 1:1:1:1:0,02 Doktorant przyjął, że epoksydacji uległo wiązanie podwójne we fragmencie pochodzącym od kwasu oleinowego, wiązanie podwójne (to bliżej grupy estrowej) we fragmencie pochodzącym od kwasu linolowego i najbardziej zewnętrzne wiązanie podwójne we fragmencie pochodzącym od kwasu trans-linolenowego. W tekście pracy brakuje wyjaśnienia przyjęcia przez Doktoranta takiego kierunku epoksydacji wiązań podwójnych.
- 7) w nawiązaniu do informacji zawartych w pierwszym akapicie na stronie 110 pracy i dotyczącej reakcji ubocznych zachodzących z udziałem nadtlenu wodoru, jakiej innej, charakterystycznej dla tego związku reakcji może ulegać nadtlenek wodoru podczas prowadzenia procesu epoksydacji w podwyższonych temperaturach?

Inne uwagi (głównie edytorskie):

- 1) w pracy nie wyodrębniono wniosków jako punktu głównego, jedynie na końcu części literaturowej i części doświadczalnej umieszczono odpowiednio: „Wnioski z części literaturowej” i „Podsumowanie i wnioski”. Prace doktorskie pisane w standardowym układzie powinny zawierać wnioski jak punkt główny.
- 2) skróty przedstawione w „Wykazie stosowanych skrótów” nie zostały przedstawione w kolejności alfabetycznej, dodatkowo skrót EG został przypisany zarówno do epoksydowanego oleju z gorczycy białej, jak i epoksydowanego oleju z wiesiołka dwuletniego.
- 3) w tekście pracy brakuje cytowań literatury 274-280, ponadto część norm, mimo, że w spisie literatury został im przypisany numer pozycji literaturowej nie jest opatrzona w tekście odpowiednim cytowaniem, np. na stronach 74 i 75.
- 4) na str. 82 nie podano literatury na podstawie której interpretowano widmo FTIR oleju z gorczycy białej. Podobnie na str. 89 nie podano literatury na

podstawie której zinterpretowano widmo FTIR oleju z wiesiołka dwuletniego. Podobna sytuacja występuje na stronie 115, gdzie zestawiono ze sobą widma FTIR surowego oleju z gorczycy białej, epoksydowanego oleju z gorczycy białej oraz biopoliolu otrzymanego z tego oleju.

- 5) grupy -OH i -NCO powinny być zapisywane z kreską z przodu, ten błąd często pojawia się w tekście,
- 6) str. 21, rys. 10, pierwsza reakcja pokazana na schemacie to „nitrowanie” a nie „nitracja”,
- 7) na str. 37 Doktorant opisuje sposób otrzymywania 1,2-propanodiolu, 1,3-propanodiolu i glikolu etylenowego w wyniku dehydratacji gliceryny, a następnie katalitycznego uwodornienia, jednak na rys. 33 katalityczne uwodornienie nie zostało poprawnie przedstawione.
- 8) strona 42, nazwa reakcji „alkoholowanie pochodnych mocznika” nie jest poprawna.
- 9) str. 44 - związki nie „biscykliczne”, a „bicykliczne”.
- 10) reakcje pokazane na Rys. 45, 49, 50, 51 i 52 nie bilansują się.
- 11) str. 67, wiersz 7 – został tu podany błędny numer rysunku, poprawny numer to 52.

Powyższe uwagi zostały poczynione z obowiązku recenzenta i nie podważają w żaden sposób pozytywnej oceny przedstawionej do recenzji pracy doktorskiej. Należy podkreślić ogromny wkład pracy włożony przez Doktoranta w realizację rozprawy doktorskiej, która reprezentuje dobry poziom naukowy.

4. Wniosek końcowy

W posumowaniu niniejszej recenzji stwierdzam, że rozprawa doktorska Pana mgr inż. **Marcina Borowicza** pt. **„Synteza i zastosowanie nowych biopolioli na bazie surowców roślinnych do produkcji biokompozytów w postaci sztywnych pianek poliuretanowo-poliizocyjanurowych”** ma charakter nowatorski i wnosi wiele istotnych wartości poznawczych oraz oryginalnych wniosków. Uważam, że przedstawiona praca spełnia wymogi określone w *„Ustawie o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o*

stopniach i tytule w zakresie sztuki” z dnia 14 marca 2003 r. z późniejszymi zmianami. W związku z powyższym wnioskuję do Rady Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie o dopuszczenie mgr inż. Marcina Borowicza do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Szczecin, dnia 15 maja 2019 roku

Agnieszka Wróblewska