

Prof. dr hab. inż. Jacek Lubczak  
Wydział Chemiczny PRz  
Al. Powstańców Warszawy 6  
35-959 Rzeszów

Rzeszów, 13.05.2019 r.

## Recenzja

pracy doktorskiej mgr. inż. Marcina Borowicza pt.

### **Synteza i zastosowanie nowych biopolioli na bazie surowców roślinnych do produkcji biokompozytów w postaci sztywnych pianek poliuretanowo-poliizocyjanurowych**

Przedstawiona do recenzji praca doktorska została wykonana w Zakładzie Chemii i Technologii Poliuretanów Uniwersytetu Kazimierza Wielkiego w Bydgoszczy pod kierunkiem dr. hab. inż. Joanny Paciorek-Sadowskiej, prof. UKW oraz dr inż. Joanny Liszkowskiej jako promotora pomocniczego. Tematyka dotyczy problemów otrzymywania, badania struktury, właściwości oraz zastosowania nowych polioli otrzymywanych z olejów roślinnych.

W ostatnich latach obserwuje się wzrost zainteresowania biopolimerami otrzymywanymi z naturalnych surowców odnawialnych pochodzenia roślinnego lub zwierzęcego, które wykazują zdolności do biodegradacji. Związane jest to z ograniczaniem w przemyśle chemicznym w coraz większym stopniu polioli pochodzenia petrochemicznego i rezygnacji z prowadzenia gospodarki zagrażającej zasobom naturalnym środowiska. Realizowana praca wpisuje się w doktrynę zrównoważonego rozwoju dotyczącą w wypadku poliuretanów zastąpienia składników pochodzących ze źródeł nieodnawialnych, czyli w tym wypadku petrochemicznych, ich odnawialnymi odpowiednikami, czyli modyfikowanymi olejami naturalnymi oraz stosowania tworzyw zawierających składniki sprzyjające degradacji w warunkach naturalnych, będących materiałami nietoksycznymi.

Praca doktorska Pana Marcina Borowicza jest bardzo obszerna; liczy 225 stron maszynopisu, zawiera 117 rysunków i 39 tabel oraz 323 pozycje literaturowe. Składa się zasadniczo z dwóch części, tj. CZĘŚCI LITERATUROWEJ stanowiącej przegląd literatury dotyczący realizowanej tematyki i CZĘŚCI DOŚWIADCZALNEJ zawierającej szczegółowy opis syntez i stosowanych metod badawczych oraz omówienie uzyskanych wyników. Po rozdziale CZĘŚĆ LITERATUROWA znajduje się CEL I ZAKRES PRACY. Na końcu pracy znajduje się **Podsumowanie i wnioski** jako podrozdział w CZĘŚCI DOSWIADCZALNEJ,

podczas gdy moim zdaniem powinien to być odrębny rozdział pracy podsumowujący całość pracy i LITERATURA, SPIS RYSUNKOW I TABEL oraz DOROBEK NAUKOWY Autora.

Moją ocenę pracy doktorskiej podzieliłem na części obejmujące tradycyjnie analizę danych literaturowych, badania eksperymentalne oraz omówienie wyników i wnioski. Część pierwszą stanowi przegląd literatury związanej z realizowaną tematyką. Na wstępie Pan mgr inż. Marcin Borowicz przedstawia charakterystykę sztywnych pianek poliuretanowych, ich właściwości i zastosowanie; w następnych rozdziałach charakteryzuje surowce stosowane do otrzymywania tych tworzyw, tj. poliole, izocyjaniany, katalizatory, środki powierzchniowo-czynne, środki zmniejszające palność i porofory. Ta część wprowadza czytelnika w zagadnienia tworzenia pianek poliuretanowych. Nowych informacji dostarcza rozdział pt. *Zasada zrównoważonego rozwoju w produkcji tworzyw poliuretanowych*, w których Autor omawia metody syntezy polioli z olejów roślinnych, z polimerów biodegradowalnych a także syntezę bioglikoli a nawet środków powierzchniowo czynnych z odpadowej biomasy, przedstawiając bogatą literaturę na ten temat oraz charakteryzuje następnie biokompozyty poliuretanowe. W kolejnym rozdziale Autor omawia sposoby biodegradacji poliuretanów i środowiska oraz czynniki sprzyjające biodegradacji a także ich mechanizmy. Wszystko to opisuje na podstawie licznie zgromadzonej literatury. CZĘŚĆ LITERATUROWA kończy się wnioskami wynikającymi z przeprowadzonego rozeznania literaturowego prowadzonymi do konkluzji, że obecne tendencje w ukierunkowaniu badań nad poliuretanami zmierzają do zastępowania polioli petrochemicznych czynnikami polioliowymi uzyskiwanymi z olejów roślinnych. Należy nadmienić, że ta część pracy bardzo dobrze wprowadza czytelnika w dalsze rozważania dotyczące realizowanych badań.

Analiza CZĘŚCI DOSWIADCZALNEJ wskazuje na obszerny zakres prowadzonych badań i wyczerpującą charakterystykę zarówno otrzymanych biopolioli jak uzyskiwanych z nich pianek poliuretanowych. W rzeczywistości CZĘŚĆ DOSWIADCZALNA składa się formalnie z dwóch części, tj. zasadniczej części doświadczalnej, w której opisano przebieg syntezy, oznaczenia analityczne polioli, metody otrzymywania kompozycji spienianych i badanie ich właściwości i biodegradacji oraz analizy i omówienia wyników, które powinny znaleźć się po rozdziale CZĘŚĆ DOSWIADCZALNA, ale w tej pracy omówione zostały łącznie. Okazuje się jednak, że stanowi to zaletę pracy. Autor bowiem najpierw przedstawia charakterystykę surowców i metody ich analizy, by następnie przedyskutować uzyskane wyniki. Tak czyni następnie z kolejnymi syntezami, spienianiem kompozycji i właściwościami pianek poliuretanowych. Dzięki takiemu podejściu do problemu praca jest uporządkowana

oraz bardzo przejrzysta i czyta ją się wygodnie, a wywody są prowadzone logicznie i merytorycznie. Na początku Autor charakteryzuje bardzo dokładnie stosowane w pracy oleje przytaczając ich charakterystykę spektralną (IR, H- i C-NMR), termiczną oraz liczby hydroksylową, kwasową i jodową, lepkość, funkcyjność, masy cząsteczkowe itp. Następnie poddaje je epoksydowaniu, analizuje stopień epoksydowania, z kolei poddaje je reakcjom otwierania pierścienia epoksydowego w celu otrzymania biopolioli. Dokładnie charakteryzuje otrzymane półprodukty i produkty wspomnianymi wyżej metodami analitycznymi i instrumentalnymi. W kolejnym etapie opracowuje receptury spieniania pianek poliuretanowych zastępując częściowo tradycyjny polioliol stosowany do otrzymywania pianek poliuretanowych, tj. ROKO-POL RF-551 otrzymanymi przez siebie polioliolami oraz wprowadzając odpowiednie uniepalniacze i bada właściwości użytkowe otrzymanych pianek takie jak: gęstość pozorna, chłonność i nasiąkliwość wodą, wytrzymałość na ściskanie, kruchość, starzenie, przewodnictwo cieplne, palność, zawartość komórek zamkniętych itp.

Kolejnym etapem jest badanie biodegradacji. Pan Borowicz przeanalizował także dokładnie strukturę komórkową uzyskanych pianek za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego i przedstawił również bilans ekonomiczny surowców do produkcji biopolioli i pianek poliuretanowych otrzymywanych z nich stwierdzając, że polioliol otrzymany z gorczycy białej byłby dwukrotnie tańszy od obecnie stosowanego Rokopolu. Rozdział ten dotyczący analizy ekonomicznej powinien być moim zdaniem znaleźć się przed wnioskami. Wnioski wynikające z przeprowadzonych badań Autor przedstawił poprawnie i rzeczowo.

Podsumowując stwierdzam, że Pan mgr inż. Marcin Borowicz opracował nowe, korzystne pod względem zielonej chemii metody syntezy biopolioli i pianek poliuretanowych stanowiących alternatywę w stosunku do rozpowszechnionej obecnie metody otrzymywania sztywnych pianek poliuretanowych. Jest to Jego duże osiągnięcie.

Podczas czytania pracy Pana mgr. inż. Marcina Borowicza dostrzegłem pewne błędy i uchybienia edytorskie, na które zwrócę obecnie uwagę oraz podam moje wątpliwości wymagające wyjaśnień. Są one najczęściej dyskusyjne, z wyjątkiem błędów dotyczących nomenklatury związków organicznych:

**Wątpliwości wymagające wyjaśnień podczas obrony:**

Str. 30, napisano: *Wiązanie podwójne ulega przesunięciu z pozycji  $\alpha$  do pozycji  $\beta$  względem nowopowstałego wiązania -OOH.*

To wiązanie ulega przesunięciu z pozycji  $\alpha$  względem czego, jeśli w substracie nie było grupy - OOH?

Str.92, w.2 d, napisano: „*W procesie syntezy olej z wiesiolka dwuletniego nie ulega żadnym przemianom fizycznym lub chemicznym...* Podczas syntezy chyba ulega przemianom chemicznym?

Str. 94, w.7-8 d, czytamy: *Usuwanie wody jest konieczne, gdyż jej obecność prowadzi do ubocznej reakcji hydrolizy grup epoksydowych.* To nie jest hydroliza! To jest reakcja grup epoksydowych z wodą prowadzącą tylko do jednego produktu. Podobnie jak np. reakcja wiązań podwójnych z wodą nie jest także hydrolizą. W hydrolizie muszą powstawać 2 produkty.

Jak obliczano stosunek molowy reagentów OG:KO:NW:KS =1:1:1;0,02. Ile wynosiła masa molowa biopoliolu?

Rys. 79. Z rysunku i dyskusji wynika, że otrzymane biopolirole topnieją w temp. ok. 40 °C.

Czy rzeczywiście w temperaturze pokojowej są to substancje stałe?

Co oznacza zdanie we wniosku 1 „*co sugerowało wysoki potencjał do otrzymania wysokohydroksylowych polioli roślinnych*”?

Poczynione uwagi, niektóre dyskusyjne, nie obniżają wartości recenzowanej pracy. Pracę mgr inż. Marcina Borowicza uważam za bardzo dobrą. Stanowi ona wartościowy przyczynek do zielonej chemii i technologii polimerów. Biorąc pod uwagę powyższe uważam, że praca doktorska w pełni odpowiada wymogom ustawy o stopniach i tytule naukowymz dnia 14.03.2003 r. (Dz. U. z dnia 21.06.2016 r., poz. 882) Wnoszę o przyjęcie przedstawionej dysertacji przez Radę Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie i dopuszczenie Autora do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Jednocześnie biorąc pod uwagę jego dorobek naukowy obejmujący 10 publikacji z listy filadelfijskiej w tym 4 z pracy doktorskiej i 3 publikacje spoza tej listy, 2 patenty i 5 zgłoszeń patentowych, w tym jedno z pracy doktorskiej, udział w 19 konferencjach naukowych krajowych i zagranicznych w tym 4 na których przedstawiał wyniki z realizowanej tematyki pracy doktorskiej, udział w realizacji 8 projektów naukowo-badawczych, w których 4 był kierownikiem projektu proponuję wyróżnić Jego pracę doktorską.

KIEROWNIK  
Zakładu Chemii Organicznej  
Prof. dr hab. inż. Jacek Lubczak

## 2. Błędy nomenklaturowe wymagające poprawy, które nie muszą być dyskutowane podczas obrony:

Str. 19 – glikole powinny być nazywane zgodnie z obowiązującym nazewnictwem jako diole; w nazewnictwie obowiązującym nie ma już obecnie nazw glikol 1,2-propylenowy i 1,3-propylenowy. Nazwy te powinny być zastąpione nazwami systematycznymi a zwyczajowe mogą być podane ewentualnie w nawiasie; podobnie gliceryna nazywana jest obecnie glicerolem.

Str. 20 - trimetylopropan wymieniony został w grupie alkoholi! Pewnie chodziło o przestarzałą nazwę trimetylolopropan, która obecnie jest błędna. Na tej stronie spotyka się nazwę o-toluidenodiamina czy 4,4'-diaminofenylometan – proszę poprawić te nazwy!

Str. 38 - nazwa 1,3-propanodiol jest nieprawidłowa, podobnie na str. 39 nieprawidłowe są nazwy alkoholi wywodzących się od butanu, a na str. 49 nazwa 1,3-butadien.

Na str. 25 błędnie nazwane są uniepalniacze, które są estrami kwasu fosforowego(V), np. tris(2-chloroetylo)fosforan i tris(2-chloroizopropilo)fosforan

Str. 26 – nie stosuje się już nazwy *n*-pentan. Litera *n* oznaczała dawniej łańcuch normalny, nierozgałęziony. Obecnie piszemy: pentan.

Str. 28, w. 7-8 g. Napisano: *surowce olejowe stanowią mieszaninę mono- di- i trój glicerydów*. Powinno być jedno-, dwu- i trójglicerydów. Nomenklatura chemiczna podaje zasady tworzenia nazw **konkretnych** związków chemicznych z użyciem liczebników di- tri- itp. Nie należy przenosić tych zasad do nazw potocznych od lat przyjętych w języku polskim; a więc mamy związki jedno-, dwu-, trój- i wielopodstawione, i, np. **trójglicerydy** i kwasy **dwukarboksyłowe**, a nie **triglicerydy** i kwasy **dikarboksyłowe**, ale w konkretnym przypadku mówimy, np. kwas benzeno-1,2-dikarboksyłowy, bo taki sposób nazywania narzucają zasady nomenklatury.

Str. 33 – to nie jest wzór poli(kwasu mlekowego)!

Str. 35 – to nie jest wzór poli(hydroksymaślanu)!

Na rys. 39 podano błędny wzór bis(fenylowęglanu) alkilenowego.

Str. 49, 14g. – merkaptioetanol to nazwa nieprawidłowa, powinno być 2-sulfanyloetan-1-ol

Str. 162 i dalsze - grupa N=C=N jest grupą karbodiimidową a nie karboimidową.

Str.78, w 16 g – jak wygląda butylowany hydroksytoluen?

**Błędy stylistyczne i edytorskie**, na które nie trzeba odpowiadać, tylko nie robić ich w przyszłości:

Str. 10

Jest: *W idealnym układzie liczba hydroksylowa biopoliolu jest równa liczbie hydroksylowej czynnika otwierającego pierścienie.*

Powinno być: W idealnym układzie liczba grup hydroksylowych biopoliolu jest równa sumie grup hydroksylowych zawartych w cząsteczkach czynnika otwierającego te pierścienie.

Str. 13, w. 14-15 d.

Jest: *poliaddycja oligomeru ze związkiem posiadającym co najmniej 2 grupy izocyjanianowi.*

Powinno być: poliaddycja oligomeru do związku mającego co najmniej 2 grupy izocyjanianowe.

Str. 14, w. 3-4 d.

Jest: *przyłączanie się izocyjanianu do grup hydroksylowych oligomeru.*

Zgodnie z mechanizmem reakcji to grupy hydroksylowe przyłączają się do grup izocyjanianowych.

Str. 17, w. 68 d.

Jest: *niskie przewodnictwo cieplne oraz silna adhezja.*

Powinno być: Małe przewodnictwo cieplne oraz duża adhezja.

Str.28, w.4d.

Jest: *reakcja transestryfikacji trójglicerydów kwasów tłuszczowych z gliceryną.*

Powinno być: reakcja transestryfikacji trójglicerydów kwasów tłuszczowych gliceryną.

Str.75, w.7g.

Jest: *Liczba epoksydowa jest wartością określającą ilość moli grup epoksydowych w 100 g badanej próbki*, a powinno być liczbę moli.

Str. 83, w.8d.

Jest: *protonów metanowych*

powinno być metinowych, podobnie na str. 84.

Wnioski z części literaturowej, str.68, w.6g.

Jest : *wiązanie izocyjanurowe*

powinno być pierścień izocyjanurowy albo perhydro-1,3,5-triazynowy

Na niektórych stronach pozostawione są puste miejsca, a tekst kontynuowany jest na następnej stronie.