

dr hab. inż. Piotr Czub, prof. PK
Politechnika Krakowska im. T. Kościuszki
Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej
Katedra Chemii i Technologii Polimerów

Recenzja
pracy doktorskiej mgr inż. Dominika Szczęcha
pt. „Skrobia jako surowiec do otrzymywania polioli i pianek poliuretanowych”

Podstawa opracowania recenzji:

Uchwała Rady Wydziału Chemicznego Politechniki Rzeszowskiej z dn. 10 lipca 2019 r.
(pismo Pani Dziekan z dn. 19 lipca 2019 r.)

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska Pana mgr inż. D. Szczęcha pt. „Skrobia jako surowiec do otrzymywania polioli i pianek poliuretanowych” została przygotowana na Wydziale Chemicznym Politechniki Rzeszowskiej, pod kierunkiem Pani dr hab. inż. Renaty Lubczak, prof. PRz oraz Pana dr Daniela Brody, jako promotora pomocniczego. Praca liczy 177 stron (a właściwie 175 stron, ponieważ spis treści rozpoczyna się na str. 3). Część literaturowa, licząca 30 stron, poprzedzona została 2-stronicowymi streszczeniami w języku polskim i angielskim oraz wykazem najczęściej stosowanych w pracy skrótów. Następnie przedstawione zostały cel i zakres pracy (1 strona). Na kolejnych 20 stronach, stanowiących część doświadczalną, Doktorant zamieścił: listę i charakterystykę użytych w badaniach surowców oraz odczynników, wykaz ważniejszej aparatury analityczno-pomiarowej wykorzystanej w pracach doświadczalnych, a także opis przeprowadzonych syntez, jak również zastosowanych metod analitycznych i badawczych. Analiza oraz omówienie wyników przeprowadzonych badań wraz z podsumowaniem i wnioskami zajmują 80 stron. Dodatkowo, część wyników przeprowadzonych badań została zaprezentowana w aneksie, liczącym 30 stron i zamieszczonym po spisie zacytowanej literatury. Należy uznać, że zachowane zostały właściwe proporcje objętości części literaturowej i doświadczalnej, a układ pracy jest poprawny i typowy. Praca zawiera 130 odnośników literaturowych. Po wspomnianym aneksie, Doktorant zamieścił szczegółowe zestawienie swojego dorobku naukowego, z podziałem na: artykuły opublikowane w czasopismach naukowych z listy JCR (oraz będące w recenzji), patenty i zgłoszenia patentowe, jak również prace opublikowane w recenzowanych wydawnictwach zbiorowych, a także wykaz krajowych i międzynarodowych konferencji naukowych, w ramach których prezentował wyniki przeprowadzonych badań.

Celem ocenianej pracy było opracowanie nowych metod syntezy polioli z merami skrobi, zbadanie ich właściwości fizycznych oraz zastosowanie do otrzymywania sztywnych pianek poliuretanowych. Zakres pracy obejmował przede wszystkim sprawdzenie 3 koncepcji syntezy polioli na bazie skrobi poprzez jej modyfikację chemiczną na drodze prowadzonych w różnych układach reakcji z formaldehydem, glicydolem i wybranymi węglanami alkilenowymi, określenie właściwości fizycznych i struktury otrzymanych polioli, a następnie opracowanie warunków syntezy sztywnych pianek poliuretanowych z użyciem hydroksyalkilowanej skrobi i w końcu zbadanie ich właściwości użytkowych oraz podatności na biodegradację. Tematyka pracy dotyczy bardzo ważnej grupy materiałów polimerowych, jakimi są poliuretany, produkowane w różnej postaci na dużą skalę i szeroko stosowane w wielu gałęziach przemysłu, jak i w rozmaitych dziedzinach życia. Zwykle otrzymywane są z surowców petrochemicznych. Jednak niestabilność cen ropy naftowej i gazu oraz ich silne powiązania ze zmieniającą się w różnych rejonach świata sytuacją polityczną, a także nieuchronna perspektywa wyczerpania się źródeł tych

surowców, jak również względy ekologiczne są głównymi przyczynami poszukiwania możliwości szerszego zastosowania substancji pochodzenia naturalnego, także w technologii tworzyw sztucznych. Dodatkowo, użycie do syntezy materiałów polimerowych surowców pochodzenia naturalnego może zwiększyć ich podatność na biodegradację, co z kolei może ułatwić rozwiązanie niezmiernie istotnego problemu gospodarczego i społecznego, jaki stanowi stale wzrastająca ilość poużytkowych odpadów z tworzyw sztucznych. Tematyka ocenianej pracy jest więc aktualna i ważna, zarówno pod względem naukowym, jak i praktycznym, a także wpisuje się w aktualne kierunki badań prowadzonych na całym świecie.

Ocena części literaturowej

Przegląd literatury rozpoczyna się od krótkiej charakterystyki skrobi pod względem jej budowy chemicznej oraz właściwości fizyko-chemicznych. Następnie szczegółowo omówiono znane i przede wszystkim stosowane na większą skalę w przemyśle metody modyfikacji skrobi, głównie chemicznej. Kolejny podrozdział poświęcono przedstawieniu możliwości zastosowania skrobi do syntezy polioli, a następnie pianek poliuretanowych. W tym celu skrobię poddaje się reakcji hydroksyalkilowania, prowadzonej przede wszystkim przy użyciu tlenków etylenu i propylenu. Zaprezentowano różne warunki prowadzenia reakcji hydroksyalkilowania i charakterystykę otrzymywanych w ten sposób produktów. W następnych podrozdziałach omówiono metody otrzymywania, właściwości oraz możliwości zastosowania glicydolu i węglanów alkilowych – surowców ważnych ze względu na wyznaczony cel pracy. Część literaturową zakończono podrozdziałem poświęconym zagadnieniu biodegradacji tworzyw poliuretanowych. Po krótkiej charakterystyce procesów biodegradacji polimerów przedstawiono mechanizm oraz przebieg biodegradacji poliuretanów, a także czynniki decydujące o podatności tych materiałów na ten specyficzny typ degradacji. Szczególną uwagę zwrócono na sposoby zwiększenia podatności pianek poliuretanowych na działania czynników biotycznych, w tym również na drodze doboru odpowiednich surowców do syntezy tychże materiałów.

W części literaturowej Doktorant w zwięzły sposób przedstawił informacje faktycznie bezpośrednio związane z zakresem tematycznym części doświadczalnej. Ta część pracy została napisana w przystępny i ciekawy sposób, poprawną polszczyzną. Opiera się na solidnym i aktualnym przeglądzie literatury. Szkoda tylko, że nie kończy się podsumowaniem, które szczegółowo nakreśliłoby potrzebę przeprowadzenia zaplanowanych badań w świetle przedstawionego stanu wiedzy naukowej i technicznej w zakresie surowców pochodzenia naturalnego, stosowanych do syntezy materiałów poliuretanowych oraz procesów biodegradacji materiałów poliuretanowych. Z reguły też, rozprawa doktorska rozpoczyna się wprowadzeniem w tematykę pracy. W pewnym stopniu rolę tę mogą pełnić zamieszczone na początku streszczenia. Pewnym mankamentem tej części pracy jest również uproszczony zapis omawianych reakcji chemicznych, bez uwzględnienia stechiometrii równań (np. schemat nr III, str. 14), czy też wszystkich powstających produktów (np. schemat nr VI, str. 18). Szkoda również, że w podrozdziale poświęconym procesom biodegradacji pianek poliuretanowych nie zilustrowano przebiegu omawianych reakcji za pomocą wzorów chemicznych i schematów reakcji. Mam też kilka drobnych uwag szczegółowych do części literaturowej:

- w wykazie skrótów i oznaczeń, w przypadku liczbowo i wagowo średnich mas cząsteczkowych, a także temperatury zeszklenia stosowane oznaczenia, zapisywane małymi literami, powinny się znajdować w indeksie dolnym; zabrakło również symbolu wartości średniej nad oznaczeniami wymienionych mas cząsteczkowych,
- str. 12: „zmiany te zachodzą w wypadku wykorzystania” – powinno być: „...w przypadku...” (błąd powielony na str. 16: „w wypadku degradacji...”),

- str. 14: „Estry skrobi i kwasów tłuszczowych cieszą się dużą popularnością” – niewłaściwe określenie w odniesieniu do rzeczy martwych,
- str. 17: „...w porównaniu do...” – powinno być: „...w porównaniu z...”,
- pewne myśli należałoby rozwinąć: (str. 37-38) „Otrzymano kilka różnych kauczuków poliuretanowych z wykorzystaniem poliestrów o różnej długości łańcucha” (jaka jest budowa chemiczna tychże kauczuków?), (str. 38) „...autorzy sugerują mechanizm degradacji podobny do sposobu degradacji tłuszczów” (jak ten mechanizm wygląda?), (str. 39) zabrakło opisu jak przebiega biodegradacja opisanych pianek poliuretanowych o małej sztywności, a także (str. 40) „Widma IR potwierdziły, że struktura chemiczna polimeru uległa modyfikacjom....” (jakim?) i „...wykazała pewne pogorszenie powierzchni próbek...” (co to znaczy?).

Podsumowując, ta część pracy została napisana poprawnie i obejmuje najważniejsze zagadnienia bezpośrednio związane z tematyką rozprawy. Wymienione powyżej uwagi nie wpływają na ogólną, pozytywną ocenę części literaturowej pracy.

Ocena części doświadczalnej i omówienia wyników badań

Fundamentalnym celem pracy było opracowanie nowych metod syntezy polioli na bazie skrobi. Dlatego też pierwszym etapem przeprowadzonych badań było sprawdzenie 3 koncepcji syntezy polioli na drodze reakcji skrobi z formaldehydem, glicydolem i węglanami etylenu lub propylenu (1 wariant), z glicydolem i następnie z wybranymi węglanami alkilenowymi (2 wariant) oraz bezpośrednio ze wskazanymi węglanami, z pominięciem wcześniejszych etapów (3 wariant). Przy czym, reakcje prowadzone były w środowisku wodnym i pozbawionym wody (1 i 2 wariant syntezy) lub tylko w środowisku wodnym (3 wariant). Wymienione koncepcje syntezy zostały opracowane przy założeniu, że skrobia musi zostać przetworzona w ciekły półprodukt o dużej zawartości pierwszorzędowych grup hydroksylowych. Uwzględniono przy tym fakt, że skrobia nie rozpuszcza się w znanych z literatury i powszechnie stosowanych czynnikach hydroksyalkilujących, jakimi są oksirany typu tlenków etylenu i propylenu, a także węglany alkilenowe. Skrobia nie rozpuszcza się także w glicydolu, który jest interesującym, dwufunkcyjnym i bardzo reaktywnym surowcem, z powodzeniem nadającym się do jej modyfikacji. W badaniach wykorzystano skrobię o stosunkowo niewielkiej masie cząsteczkowej, rozpuszczalną w gorącej wodzie. Reakcja z formaldehydem, prowadzona zgodnie z 1 wariantem syntezy, miała na celu zwiększenie rozpuszczalności skrobi poprzez jej przeprowadzenie w O-hydroksymetylowe pochodne. Niestety, okazało się, że pozbawiony wody produkt tej reakcji, przy całkowitym przereagowaniu grup hydroksylowych w merze skrobi z formaldehydem, nie rozpuszcza się w glicydolu. W celu przeprowadzenia kolejnego etapu syntezy konieczne było pozostawienie w układzie części wody wprowadzonej z formaldehydem. Skutkiem ubocznym takiego prowadzenia syntezy było powstawanie produktów reakcji glicydolu z wodą i reakcji następnych tworzącej się gliceryny z glicydolem. Podobny problem pojawił się w następnym etapie syntezy, w przypadku zastosowania nadmiaru węglanów alkilenowych. W następnym wariantcie syntezy pominięto etap reakcji skrobi z formaldehydem. Przeprowadzenie bezpośredniej reakcji z glicydolem wymagało jednak rozpuszczenia skrobi w wodzie, co skutkowało zachodzeniem wspomnianych już reakcji ubocznych. Ponadto, otrzymany produkt w postaci półstałej żywicy nie nadawał się do mieszania z izocyjanianami ze względu na dużą lepkość. Rozpuszczał się jednak bardzo dobrze w węglanach etylenu i propylenu. Dlatego też rozwiązaniem wskazanego problemu było usunięcie większej części wody, a następnie przeprowadzenie reakcji z dużym nadmiarem wybranych węglanów alkilenowych. Ostatni wariant syntezy zakładał

rozpuszczenie skrobi w niewielkiej ilości wody i przeprowadzenie reakcji wprost z węglanami alkilowymi. Syntezę polioli przeprowadzono po ustaleniu minimalnej ilości wody niezbędnej do rozpuszczenia skrobi oraz koniecznego nadmiaru węglanów. Z uznaniem należy podkreślić, że poza opracowaniem warunków syntezy polioli i ich otrzymaniem, dokonano szczegółowej analizy przebiegu reakcji hydroksyalkilowania skrobi, uwzględniając wszystkie reagenty mogące brać w nich udział (czyli poza substratami – wodę, stanowiącą rozpuszczalnik oraz powstające półprodukty i produkty uboczne).

Wszystkie poliole, otrzymane w opisanych wariantach syntezy, poddano analizie metodami: FT-IR, ¹H-NMR i MALDI ToF w celu ustalenia ich budowy chemicznej. Na podstawie analiz GC i GPC określono skład produktów oraz ich liczbowo i wagowo średnie masy cząsteczkowe, a także ich rozrzut. Wyznaczono zawartość grup hydroksylowych w poszczególnych polioliach. Zbadano również następujące właściwości fizyczne polioli: współczynnik załamania światła, gęstość, lepkość i napięcie powierzchniowe oraz ich zależność od temperatury, a także metody syntezy. Kolejnym krokiem był dobór składników kompozycji, a następnie otrzymanie sztywnych pianek poliuretanowych z polioli na bazie modyfikowanej chemicznie skrobi i polimerycznego 4,4'-diizocyanianu difenylometanu. Przy doborze ilości składników kompozycji i rodzaju polioliu kierowano się wyznaczonymi wartościami czasu: kremowania, wzrostu spienianych kompozycji i ich schnięcia. Dla otrzymanych pianek wykonano badania: stabilności wymiarów w różnych temperaturach, chłonności wody i odporności termicznej (metodą TG), temperatury zeszklenia (metodą DSC) oraz wytrzymałości na ściskanie – przed i po ekspozycji na działanie podwyższonej temperatury, a także wyznaczono wartość współczynnika przewodzenia ciepła. Określono również podstawowe parametry charakteryzujące materiały spienione: gęstość pozorną, zawartość porów zamkniętych i ich średnią wielkość. Dodatkowo, pianki przed i po ekspozycji na działanie podwyższonej temperatury poddano analizie metodą IR, określając w ten sposób zmiany, jakie zaszły w ich strukturze chemicznej. Przeprowadzono szczegółową analizę uzyskanych wyników i wskazano wpływ metody syntezy polioli oraz jego rodzaju i właściwości, a także składu kompozycji na wyznaczone parametry otrzymanych sztywnych pianek poliuretanowych, jak również zmiany tych właściwości w podwyższonej temperaturze i pod wpływem działaniem sił zewnętrznych. Stwierdzono, że zsyntezowane pianki na bazie modyfikowanej skrobi charakteryzują się właściwościami podobnymi do właściwości sztywnych pianek poliuretanowych otrzymywanych z surowców pochodzenia petrochemicznego, a pod względem odporności termicznej nawet je przewyższają. Nie mniej, są to materiały palne i dlatego kolejnym etapem badań były próby zmniejszenia palności pianek na bazie skrobi. Okazało się, że zastosowanie wybranych retardantów addytywnych (stałego – melaminy oraz ciekłych produktów handlowych z grupy estrów kwasu fosforowego) przyniosło zamierzony efekt w postaci podwyższenia wartości indeksu tlenowego do wartości powyżej 21 (maksymalnie do wartości 24,4). W trakcie tych badań określono wpływ ilości i rodzaju niepalniaczy nie tylko na palność pianek, ale również na optymalny skład kompozycji, czas kremowania, wzrostu spienianych kompozycji i ich schnięcia, jak również na strukturę pianek oraz wyznaczone wcześniej właściwości fizyczne i wytrzymałość mechaniczną (także po ekspozycji na działanie podwyższonej temperatury). Przeprowadzono także badania z użyciem kalorymetru stożkowego, wyznaczając szereg parametrów charakteryzujących proces palenia otrzymanych pianek (czas do zapłonu, całkowity czas palenia, procentowy ubytek masy próbki, maksymalną szybkość wydzielania ciepła, maksymalne efektywnie wydzielone ciepło i całkowitą ilość wydzielanego ciepła). Na tej podstawie określono najkorzystniejszą ilość i rodzaj retardanta.

Ponieważ wybór skrobi jako surowca do syntezy polioli podyktowany był dążeniem do zwiększenia podatności pianek poliuretanowych na biodegradację, ostatnim etapem pracy by-

to sprawdzenie odporności otrzymanych sztywnych pianek na działanie wybranego szczepu bakterii *Bacillus subtilis*. Produkują one enzymy α -amylazy, zdolne do hydrolizy skrobi, prowadzącej do utworzenia głównie oligosacharydów o krótkich łańcuchach i dekstryn. Biodostępność pianek określono przede wszystkim poprzez oszacowanie liczby kolonii bakterii w trakcie ekspozycji próbek na mikroorganizmy. Przeprowadzono także badania podatności pianek na działanie α -amylazy wyizolowanej z grzyba *Aspergillus oryzae*. Skutki działania enzymu (jak również enzymów produkowanych przez wybrany szczep bakterii) określono na podstawie obserwacji powierzchni próbek z użyciem skaningowego mikroskopu elektronowego. W przypadku jednej kompozycji stwierdzono, że wbudowanie skrobi w strukturę sztywnych pianek poliuretanowych skutkuje podatnością na biodegradację. Do tej części pracy mam trzy uwagi natury ogólnej. Po pierwsze, tabele, rysunki i schematy reakcji powinny być zamieszczone jak najbliżej miejsca ich przywołania w tekście. Po drugie, przy analizie i omówieniu wyników przeprowadzonych badań zabrakło odniesienia do danych literaturowych (poza ogólnym stwierdzeniem o podobieństwie właściwości pianek na bazie skrobi do właściwości typowych sztywnych pianek poliuretanowych), np. dotyczących pianek zsyntezowanych z innych surowców pochodzenia naturalnego. Po drugie, warto byłoby podsumować każdy fragment badań, np. podając wnioski wynikające z przeprowadzonych badań podatności na biodegradację.

Z obowiązku recenzenta przedstawiam poniżej kilka uwag szczegółowych do części doświadczalnej i omówienia wyników badań:

- w przypadku chromatografii żelowej nie podano informacji na temat użytych kolumn, metody przygotowania eluentu (lub jego charakterystyki) i programu temperaturowego oraz sposobu wyznaczania wartości średnich mas cząsteczkowych i ich rozrzutu,
- w opisie metod badawczych nie przedstawiono sposobu pomiaru czasu: kremowania, wzrostu spienianych kompozycji i ich schnięcia,
- skróty nazw parametrów oznaczanych metodą kalorymetrii stożkowej powinny być zamieszczone w wykazie najczęściej stosowanych skrótów; a ponadto, raz wprowadzone skróty nie powinny być kolejny raz wyjaśniane w tekście (str. 58, 124 i 126),
- warto byłoby pokazać chromatogramy GC i GPC, a także widma masowe MALDI ToF (przynajmniej przykładowe),
- str. 63, schemat nr XXXVIII – wydaje mi się, że bardziej adekwatnym sposobem zapisu reakcji byłoby zamieszczenie wzoru glicydołu w miejscu substratu, a wody nad strzałką (analogicznie w przypadku schematu nr XXXIX, na str. 65),
- str. 64: zamieszczony schemat jest zbyt uproszczony – nie przedstawiono na nim wydzielania ditlenku węgla,
- str. 65: należałoby zamieścić schematy pokazujące reakcje tworzenia wszystkich produktów ubocznych,
- str. 65, tab. 4: nie określono, co przedstawiają zamieszczone wartości liczbowe (udział masowy? czy może objętościowy?); ponadto bardzo duże różnice w zawartości produktów ubocznych i następczych w poszczególnych polioliach wymagają komentarza,
- wszystkie zamieszczone w pracy widma IR mają nieproporcjonalną skalę osi x; poza tym jednostka liczby falowej powinna mieć postać: cm^{-1} ; należało również przypisać wszystkie widoczne na widmach pasma do drgań fragmentów struktury analizowanych związków (analogicznie w przypadku widm NMR należało przypisać wszystkie sygnały do poszczególnych protonów w strukturze analizowanych związków),
- przy niewielkich zmianach w strukturze widm IR bardzo przydatnym sposobem ich prezentacji jest zestawienie ze sobą widm substratów i produktów; zarówno w przypadku widm IR, jak i NMR, warto byłoby nad widmami zamieścić wzory analizowanych zwią-

- ków z oznaczeniem/numeracją fragmentów struktury/protonów i odpowiednim opisem pasm/sygnatów (jak w przypadku rys. 7, na str. 69),
- str. 70-71: „Stwierdzono, że udział glikoli produktów następczych jest niewielki i praktycznie niezależny od składu wyjściowej mieszaniny” – temu stwierdzeniu przeczą wartości podane w tab. 4, na str. 65,
 - str. 91, rys. 18 (i kolejne przedstawiające zmianę wartości LE): opis osi y – LE ma swój wymiar – mol/100g,
 - str. 95: „węglan etylenu reaguje znacznie szybciej, gdy w mieszaninie jest obecna woda” – niezbyt fortunne określenie, które może sugerować katalityczne działanie wody, podczas gdy w rzeczywistości obserwuje się większy stopień konwersji węglanu w wyniku jego reakcji właśnie z wodą (analogicznie w przypadku węglanu propylenu),
 - w tabelach zawierających oznaczone wartości właściwości fizycznych i wytrzymałościowych należało podać wielkość odchylenia standardowego,
 - str. 111: analizując rozkład termiczny zsyntezowanych pianek warto byłoby zamieścić schematy reakcji ilustrujących opisywane reakcje degradacji,
 - str. 117: informacje na temat analizy mikroskopowej podano już raz na str. 101,
 - str. 128: nie kończy się rozdziału lub podrozdziału rysunkiem, czy też tabelą,
 - str. 129: śledzenie opisu przeprowadzonych badań byłoby łatwiejsze, gdyby na początku podrozdziału zamieszczono wykaz próbek wybranych od badań z uzasadnieniem tego wyboru,
 - str. 130, rys. 43: jaki sens mają pionowe linie łączące zamieszczone wykresy?
 - rys. 44-46 nie zostały przywołane w tekście.

Poza wymienionymi uwagami mam również następujące pytania:

1. jaki jest średni stopień przereagowania grup hydroksylowych w merach skrobi, a także w produktach kolejnych etapów syntez (w przypadku wszystkich zbadanych wariantów syntezy polioli)?
2. dlaczego w analizie widm IR produktów reakcji nie uwzględniono produktów reakcji ubocznych i następczych?
3. jak można wytłumaczyć fakt, że: „Pianki uzyskane z poliolu pozbawionego wody przed reakcją z węglanem propylenu wykazują znacznie większą zmianę wymiarów podczas ogrzewania już w temperaturze 100°C...” (str. 101)?
4. jak można wytłumaczyć fakt, że największą wytrzymałość na ściskanie i bardzo dobrą odporność termiczną wykazuje pianka otrzymana z poliolu SR:FA:GL:WE = 1:3:3:3 (str. 101)?
5. czym się kierowano przy wyborze kompozycji do badań uniepalniania i podatności na biodegradację?

Przedstawione powyżej uwagi nie umniejszają wartości merytorycznej przedstawionej do oceny rozprawy, a niektóre z nich zapewne można uznać za dyskusyjne. Analiza uzyskanych wyników jest prawidłowa, a zamieszczona dyskusja wnikliwa. Na szczególne uznanie zasługują: staranna analiza budowy produktów głównych, ubocznych i następczych przeprowadzonych syntez oraz bardzo rzetelna analiza przebiegu reakcji hydroksyalkilowania skrobi, uwzględniająca wszystkie reagenty mogące brać w nich udział. Założony cel pracy został osiągnięty. Wnioski i podsumowanie zamykające pracę zostały sformułowane w poprawny, chociaż nieco oszczędny sposób. Generalnie, cała praca została napisana na ogół bardzo poprawnie pod względem językowym i rzadko kiedy trafiają się niezręczności językowe. Tylko sporadycznie można natrafić na drobne niedociągnięcia edytorskie.

Podsumowanie

Tematyka rozprawy doktorskiej Pana mgr inż. Dominika Szczęcha jest bardzo interesująca, a przede wszystkim istotna pod względem naukowym i praktycznym. Jest również zgodna z aktualnymi kierunkami badań, prowadzonych na całym świecie w obszarze chemii i technologii polimerów. Doktorant umiejętnie zaplanował, a następnie właściwie przeprowadził szeroko zakrojone badania, wykazując się przy tym gruntowną wiedzą w zakresie podjętej tematyki, a także znajomością i umiejętnością posługiwania się nowoczesnymi metodami badawczymi, takimi jak kalorymetria stożkowa, czy też metoda MALDI ToF. Warto podkreślić, że Doktorant jest współautorem 3 prac opublikowanych w cenionych czasopismach naukowych z listy JCR, przyznanego patentu polskiego i 2 zgłoszeń patentowych, jak również publikacji w materiałach z międzynarodowych i krajowych konferencji naukowych. Za najważniejsze osiągnięcia Doktoranta uważam:

(1) opracowanie nowych i obiecujących pod kątem wdrożenia metod syntezy polioli na bazie łatwo dostępnego ze źródeł odnawialnych surowca, jakim jest skrobia, a także z użyciem przyjaznych dla środowiska naturalnego reagentów – węglanów alkilenowych oraz glicydotu, odznaczającego się znacznie mniejszą toksycznością niż najczęściej stosowane do hydroksyalkilowania oksirany i zwiększającego funkcyjność otrzymanych polioli, a tym samym gęstość usieciowania pianek poliuretanowych, co przekłada się na ich lepsze właściwości wytrzymałościowe i większą odporność termiczną,

(2) przeprowadzenie szeroko zakrojonych badań, obejmujących: syntezę nowych polioli, a następnie sztywnych pianek poliuretanowych z ich użyciem, charakterystykę wszystkich produktów reakcji i pianek, zastosowanie wybranych retardantów w celu zmniejszenia palności pianek, szczegółowe badania odporności termicznej i palności pianek, a także ich podatności na procesy biodegradacji.

(3) bardzo wnikliwą analizę przebiegu reakcji syntezy polioli oraz struktury i właściwości uzyskanych produktów.

Uważam, że wyniki zrealizowanych badań stanowią cenny wkład w rozwój technologii materiałów poliuretanowych.

Wniosek końcowy

Stwierdzam, że przedstawiona do recenzji praca spełnia wszystkie wymagania stawiane rozprawom doktorskim, określone w art. 13 Ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki, z dn. 14 marca 2003 r. (Dz. U. Nr 65, poz. 596, wraz z późniejszymi zmianami). Dlatego też składam wniosek do Rady Wydziału Chemicznego Politechniki Rzeszowskiej o dopuszczenie Pana mgr inż. Dominika Szczęcha do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Kraków, dn. 23.09.2019

