

Prof. dr hab. inż.
Bogusław Jerzy Czupryński
Uniwersytet Kazimierza Wielkiego
ul. Chodkiewicza 30,
85-064 Bydgoszcz

Bydgoszcz, 5 września 2019 r.

Recenzja

rozprawy doktorskiej magistra inżyniera Dominika Szczęcha pt.: „Skrobia jako surowiec do otrzymywania polioli i pianek poliuretanowych”

Gwałtowny rozwój współczesnej techniki wymaga nowych technologii przyjaznych środowisku naturalnemu. Technologie oparte na surowcach odnawialnych zyskują coraz większe znaczenie w przemyśle. Duży wpływ na ich opracowanie mają postanowienia Protokołu z Kioto o ograniczeniu stosowania paliw kopalnianych i inne oraz dyrektywy Unii Europejskiej. Doktorant postanowił opracować nowe polioli i następnie zastosować je do otrzymywania sztywnych pianek poliuretanowych. Do otrzymania polioli wykorzystał, naturalny polimer, skrobię. Skrobia jest polisacharydem pochodzenia roślinnego. Występuje w surowcach odnawialnych, przede wszystkim w ziarnach zbóż (kukurydza, żyto, pszenica, ryż, owies i inne), ziemniakach, a także w niektórych warzywach i nasionach.

Uważam, że temat pracy doktorskiej jest ciekawy a badania prowadzone przez Doktoranta są uzasadnione. Zajął się opracowaniem nowego typu materiału w oparciu o nowe związki otrzymane ze skrobi. Badania mają charakter technologiczny i poznawczy w zakresie otrzymywania nowych polioli i pianek poliuretanowych. Będą miały wpływ na rozwój poliuretanów.

Praca doktorska liczy 181stron. Składa się z części literaturowej i części doświadczalnej oraz aneksu przedstawiającego wyniki badań w 3 tabelach i 41rysunkach. Załączony jest także dorobek naukowy Doktoranta.

W części literaturowej mgr inż. Dominik Szczęch przedstawił najistotniejsze informacje literaturowe związane z przedmiotem swoich badań. Ta część pracy została opisana treściwie i przystępnie. Przedstawione dane pochodzą z 130 publikacji, w tym

z patentów, cytowanych w pracy. Doktorant opisał właściwości skrobi. Szczególną uwagę zwrócił na metody jej modyfikacji. Omówił między innymi zastosowanie glicydołu i węglanów alkilenowych. Scharakteryzował pianki i polioli zawierające skrobię. Przedstawił zagadnienia związane z biodegradacją tworzyw poliuretanowych.

W części doświadczalnej mgr inż. Dominik Szczęch omówił sposoby syntezy nowych polioli. Do ich otrzymywania użył skrobi rozpuszczalnej oraz formaldehyd, glicydoł i węglany alkilenowe (czynniki hydroksyalkilujące). Otrzymywał je stosując różne stosunki molowe reagentów i różne warunki reakcji. Uzyskane produkty zostały scharakteryzowane ze względu na strukturę i właściwości. Następnie wykonał analizę właściwości fizykochemicznych tych związków (gęstość, lepkość, współczynnik załamania światła, napięcie powierzchniowe, liczba hydroksylowa, masa cząsteczkowa). Analizę budowy przeprowadził za pomocą widm IR i $^1\text{H-NMR}$ oraz chromatografii gazowej. Bardzo szczegółowo omówił małowcząsteczkowe produkty hydroksyalkilowania na podstawie ich widm masowych (MALDI-ToF). Lepkość otrzymanych polioli zawarta jest w granicach od 685,0 mPa·s do 51267,0 mPa·s, a liczba hydroksylowa od 274,6 mg KOH/g do 614,4 mg KOH/g. Oznaczenie liczby hydroksylowej jest bardzo ważne ze względu na jej wykorzystanie do obliczenia współczynnika izocyjanianowego. Metody badań w tej części pracy nie budzą zastrzeżeń. Analiza wyników jest wyczerpująca.

W dalszej części pracy nowe polioli wykorzystał do syntezy 14 sztywnych pianek poliuretanowych. Opracował receptury ich otrzymywania. Współczynnik izocyjanianowy dla receptur z udziałem formaldehydu wynosi 1,2-1,8, skrobi, glicydołu i węglanów alkilenowych 0,9-1,7, skrobi i węglanów alkilenowych 1,4-1,6. Określił ich parametry przetwórcze oraz właściwości użytkowe. Czas kremowania tych pianek zawarty jest w granicach od 20 s do 40 s, czas wzrostu od 19 s do 48 s. Właściwości fizykomechaniczne otrzymanych materiałów ocenił między innymi według polskich i europejskich norm (gęstość pozorna, chłonność wody, stabilność wymiarów, wytrzymałość na ściskanie, analiza DSC, palność, indeks tlenowy). Inne pomiary właściwości pianek (przewodnictwo cieplne, odporność termiczną, określenie wielkości porów i inne) wykonał według przytoczonych opisów. Zestawił je w tabelach, graficznie oraz omówił w tekście. Doktorant wykonał także analizę termogravimetryczną w atmosferze azotu, IR i inne.

Gęstość pozorna produktów otrzymywanych z polioli w skład których wchodzi formaldehyd wynosi od 44,3 kg/m³ do 58,0 kg/m³. Największą wytrzymałość na ściskanie wykazuje pianka otrzymywana z poliolu SR:FA:GL:WE=1:3:3:3. Charakteryzuje się dużą odpornością termiczną. Wytrzymuje długotrwałe działanie temperatury 200°C. Podobną

odporność termiczną mają produkty uzyskane z polioli SR:GL:WE*=1:6:6 i SR:GL:WP*=1:6:6. Pory tych materiałów mają wydłużony kształt (długość od 188,0 μm do 237,0 μm , szerokość od 81,0 μm do 154,0 μm). Współczynnik przewodzenia ciepła zawarty jest w zakresie od 0,038 W/m·K do 0,042 W/m·K. Chłonność wody jest mała (5,4%). W piankach są głównie pory zamknięte (zdjęcia mikroskopowe).

Gęstość pozorna materiałów uzyskanych z polioliu otrzymanego ze skrobi i węglanów alkilenowych w środowisku wodnym mieści się w granicach od 34,86 kg/m^3 do 61,90 kg/m^3 . Dobrymi właściwościami charakteryzują się produkty otrzymane z polioliu SR:WP=1:9. Są one termoodporne. Dopiero w temperaturze 230°C zaobserwowano 5% ubytek ich masy.

Otrzymane materiały są palne. By usunąć tą wadę Doktorant do wybranych 4 kompozycji wprowadził melaminę, Fyrol PNX i Fyrol PCF. Otrzymał 9 pianek z tymi uniepalniaczami oraz 4 wzorcowe (odniesienia). W wyniku przeprowadzonych badań stwierdził, że wszystkie produkty modyfikowane tymi związkami są samogasnące. Indeks tlenowy zawarty jest w zakresie od 22,9% do 24,4 %. Dodatek związków zmniejszających palność powoduje wydłużenie czasu potrzebnego do zapłonu pianki w stosunku do materiału wzorcowego (kalorymetr stożkowy).

Do badań biodegradacji wykorzystał produkty otrzymane z kompozycji 11 (poliolu SR:WE=1:9) i 13. Badania te przeprowadził stosując inkubację w obecności bakterii *Bacillus subtilis* z wykorzystaniem wybranych pożywek. Podatność na biodegradację wykazuje pianka otrzymana z polioliu SR:WP=1:9 (kompozycja 13). Widoczne są zmiany (wzery) na jej powierzchni (analiza mikroskopowa SEM, mikroskop świetlny) po działaniu bakterii.

W pracy doktorskiej nie zauważyłem istotnych błędów merytorycznych. Napisana jest bardzo starannie i zrozumiałym językiem.

Do tej części pracy mam następujące uwagi. W punkcie 4.7. (Badanie właściwości otrzymanych pianek) Doktorant nie przedstawił opisu sposobu oznaczania parametrów przetwórczych (czasu kremowania, czasu wzrostu, czasu schnięcia). Analiza wyników badań przedstawionych w tabeli 28 (kompozycje 8 PNX i 8 PNX+M) jest nieprecyzyjna (strona 121-122).

Oceniając część doświadczalną pracy należy podkreślić jej bardzo szeroki, dwuetapowy program badawczy. W pierwszym etapie związany z otrzymywaniem i oznaczeniem właściwości fizykochemicznych polioli, w drugim z syntezą i oznaczeniem właściwości użytkowych nowych materiałów. Do realizacji pracy mgr inż. Dominik Szczęch wykorzystał aktualnie stosowane metody badawcze. Przeprowadzając charakterystykę polioli

i pianek wykonał dużą ilość analiz i oznaczeń technicznych. Ich właściwości określił w oparciu o starannie dobrane kryteria. Doktorant wykazał dociekliwość w interpretacji materiału doświadczalnego. Zrealizował wszystkie zaplanowane cele badawcze. Wyniki badań przedstawił w tabelach i zilustrował rysunkami, co czyni pracę czytelną. W pracy załączone są zdjęcia mikroskopowe, widma IR, krzywe termograwimetryczne i inne. Wnioski są potwierdzone wynikami badań. W pracy występują elementy nowości naukowej. Za najistotniejsze w aspekcie naukowym są badania dotyczące otrzymywania polioli na bazie skrobi rozpuszczalnej i wykorzystanie tych związków do syntezy pianek poliuretanowych. Otrzymał nowe termoodporne, samogasnące materiały, które mogą mieć zastosowanie w przemyśle.

Rozprawa spełnia wymagania stawiane przez Ustawę o stopniach naukowych i tytule naukowym z dnia 14.03.2003 roku kandydatom do stopnia naukowego doktora. Wnoszę o dopuszczenie mgr inż. Dominika Szczęcha do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Bogusław Szupryński