

Dr hab. inż. Maria Kurańska, prof. PK
Katedra Chemii i Technologii Polimerów
Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej
Politechnika Krakowska im. Tadeusza Kościuszki
Ul. Warszawska 24
31-155 Kraków

Kraków, dn. 16 września 2024 r.

RECENZJA

rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Anny Strzałki zatytułowanej *Zastosowanie chitozanu do otrzymywania polioli i pianek poliuretanowych*

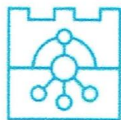
1. Informacje ogólne

Przedłożona mi do recenzji praca doktorska mgr inż. Anny Strzałki pt. „Zastosowanie chitozanu do otrzymywania polioli i pianek poliuretanowych” została zrealizowana w Katedrze Chemii Organicznej na Wydziale Chemicznym Politechniki Rzeszowskiej im. Ignacego Łukasiewicza pod kierunkiem Pana prof. dr. hab. inż. Jacka Lubczaka.

Tematyka pracy wpisuje się w nurt nowoczesnych technologii uwzględniający zrównoważony rozwój. Obecnie jednym z najbardziej istotnych zagadnień w syntezie chemicznej jest poszukiwanie nowych surowców ze źródeł odnawialnych mogących zastąpić surowce petrochemiczne. W przypadku materiałów poliuretanowych trwają intensywne badania nad wytwarzaniem polioli z olejów roślinnych, jak również szeroko pojętej biomasy. Zastosowanie chitozanu do wytwarzania polioli jest znakomitym przykładem implementacji zasad zrównoważonego rozwoju w technologii poliuretanów.

2. Ocena formalna pracy doktorskiej

Recenzowana praca doktorska składa się z zasadniczych części tj. część literaturowa, część doświadczalna, część zawierająca analizę i omówienie wyników oraz podsumowanie i wnioski. Praca zawiera ponadto streszczenie (w języku polskim



i angielskim), wykaz najczęściej stosowanych skrótów, cel i zakres pracy, wykaz literatury, aneks obejmujący tabele i rysunki oraz wykaz dorobku naukowego. Całość pracy liczy 165 stron. Praca została napisana starannie, schematy, tabele oraz rysunki przedstawiono w czytelnej formie.

3. Ocena merytoryczna

W części literaturowej Doktorantka przedstawiła właściwości chityny i chitozanu, szczególnie omówiła ich budowę chemiczną oraz możliwości ich pozyskania. W przypadku zastosowania chitozanu jako surowca do otrzymywania biopolioli istotna jest jego rozpuszczalność w układzie reakcyjnym na co również zwrócono uwagę w tej części. Ze względu na obecność w cząsteczce chitozanu pierwszorzędowej grupy aminowej NH₂, pierwszo- i drugorzędowych grup hydroksylowych, grupy acetamidowej oraz wiązania O-glikozydowego możliwa jest jego modyfikacja chemiczna. Doktorantka szczególnie opisała w podrozdziałach liczne możliwości modyfikacji chemicznej chitozanu, do których należą m.in. reakcje alkilowania, acylowania, siarczanowania, sieciowania, kopolimeryzacja szczepiona. W ostatniej części dotyczącej opisu możliwości modyfikacji chitozanu przedstawiono metodę hydroksyalkilowania, którą Doktorantka stosowała w swoich badaniach. Metoda hydroksyalkilowania chitozanu prowadząca do otrzymania polioli mających zastosowanie w syntezie poliuretanów nie jest szeroko opisana w literaturze, co zostało potwierdzone przez Doktorantkę w trzech opisach patentowych, których jest współautorką. Podjęty temat uważam za interesujący i niezwykle istotny z naukowego punktu widzenia,

Poniżej kilka uwag do tej części pracy.

- W mojej opinii część literaturowa powinna zawierać informacje na temat pianek poliuretanowych szczególnie w aspekcie ich modyfikacji poliolami z surowców odnawialnych.
- Doktorantka we wprowadzeniu (str. 13) i dalszej części pracy używa sformułowania „*... pianki poliuretanowe otrzymywane w wyniku reakcji spieniania polio/i diizocyjanianami w obecności środka spieniającego ..*” - pianki poliuretanowe otrzymujemy w wyniku

reakcji polioli z izocyjanianami w obecności czynnika spieniającego, którym może być woda. W wyniku reakcji izocyjanianu z wodą generowany jest CO_2 będący chemicznym czynnikiem spieniającym.

- Na str. 13 jest informacja, że grupy hydroksylowe mogą być wprowadzane do cząsteczki tłuszczu na drodze np. epoksydacji — powinno być na drodze epoksydacji i otwarcia pierścieni oksiranowych związkami z aktywnym atomem wodoru.

Po podsumowaniu części teoretycznej Doktorantka zdefiniowała cel i zakres pracy. Jako główny cel obrała badania nad zastosowaniem chitozanu jako naturalnego surowca do otrzymywania polioli i zastosowaniu tych polioli do wytwarzania pianek poliuretanowych o korzystnych właściwościach użytkowych, m. in. zwiększonej odporności termicznej i zdolności do biodegradacji. Na uznanie zasługuje fakt, że Doktorantka postawiła sobie za cel całkowite zastąpienie polioli petrochemicznych w recepturach pianek poliuretanowych nowymi biopoliolami otrzymanymi z chitozanu.

Część doświadczalną Pani mgr Anna Strzałka rozpoczęła od przedstawienia surowców stosowanych w badaniach oraz aparatury. Następnie (rozdział 4.3) Doktorantka opisała metody syntezy biopolioli z różnych rodzajów chitozanów. W zależności od reagentów biorących udział w reakcji modyfikacji chitozanów zastosowano określone warunki reakcji. W tym miejscu chciałabym prosić o wyjaśnienie następujących kwestii:

- na jakiej podstawie dobrano ilości surowców w poszczególnych syntezach,
- w przypadku syntezy biopoliolu w reakcji chitozanu rozpuszczalnego w wodzie i glicydotu zastosowano temperaturę 190°C , która jest wyższa o ponad 20°C od temp. wrzenia glicydotu, proszę wyjaśnienie dlaczego zaproponowano takie warunki reakcji.

W podrozdziale 4.4 i podrozdziale 4.5 Doktorantka przedstawiła szczegółowy opis metodyki badawczej zarówno substratów, jak również produktów reakcji modyfikacji chitozanów. Przedstawiony zakres badań jest imponujący i prawidłowo dobrany. W metodyce badań nie wspomniano jednakże o analizie zawartości wody w otrzymanych biopoliolach — czy Doktorantka analizowała tę właściwość biopolioli ?

Kolejny podrozdział (4.6) dotyczy otrzymywania pianek poliuretanowych. W tym podrozdziale Doktorantka ogólnie przedstawiła receptury otrzymanych pianek, natomiast dokładne formułacje pokazano w podrozdziale 5.6. Proszę o wyjaśnienie czy w opisie w podrozdziale 4.6 masa polioliu użytego w recepturze pianki poliuretanowej wynosząca 10 g jest prawidłowa.

Podrozdział 4.7 poświęcono na przedstawienie metodyki badań pianek poliuretanowych. Badano gęstość pozorną, chłonność wody, współczynnik przewodzenia ciepła, analizowano strukturę komórkową, wyznaczono stabilność termiczną oraz wytrzymałość na ściskanie. Badano także możliwość biodegradacji pianek poliuretanowych. W odniesieniu do metodyki badawczej pianek proszę o wyjaśnienie następujących zagadnień:

- dlaczego do badania stabilności termicznej stosowano temperaturę 150 i 175°C,
- jaki kształt oraz wymiary miały próbki użyte do badania wytrzymałości na ściskanie.

Rozdział 5 stanowi analiza uzyskanych wyników. Doktorantka w bardzo szczegółowy sposób scharakteryzowała użyte do reakcji modyfikacji chemicznej chitozany. Do charakterystyki chitozanów, jak również polioli zastosowała wiele technik, do których należą chromatografia żelowa, ¹H-NMR, FT-IR, MALDI-ToF. Ponadto oznaczono także stopień deacetylacji chitozanów, liczbę hydroksylową polioli.

Doktorantka analizowała także przebieg reakcji hydroksyalkilowania chitozanów z zastosowaniem glicydotu i węgla etylenu. Tego typu badania nie były dotąd opisywane w literaturze jak podkreśla Doktorantka. Przebieg reakcji monitorowano wyznaczając w czasie reakcji liczbę epoksydową. Ta część pracy jest niezwykle wartościowa biorąc pod uwagę liczne metody badawcze zastosowane przez Doktorantkę, które pozwoliły na odpowiednie scharakteryzowanie przebiegu reakcji oraz wyznaczenie właściwości otrzymanych biopolioli. W odniesieniu do tej części pracy proszę o porównanie otrzymanych właściwości biopolioli do innych biopolioli opisanych w literaturze, jak również ich odpowiedników stosowanych dotychczas w skali komercyjnej z surowców petrochemicznych.

Przechodząc do części dotyczącej wytwarzania pianek poliuretanowych (rozdział 5.6) jak już wcześniej wspomniałam na duże uznanie zasługuje próba opracowania receptur tylko z udziałem biopoliolu z chitozanu. Pani mgr inż. Anna Strzałka otrzymała szereg pianek poliuretanowych z zastosowaniem polioli z chitozanu pokazując, że charakteryzują się one obiecującymi właściwościami użytkowymi. Dobranie odpowiednich ilości składników w formulacji poliuretanowej wymaga doświadczenia i wielu czasochłonnych prób. Gęstości pozorne otrzymanych pianek mieszczą się w zakresie 50-80 kg/m³. Są to gęstości nieco większe niż typowych pianek termoizolacyjnych o strukturze zamkniętokomórkowej, która wynosi najczęściej ok. 40-50 kg/m³. Jednakże ze względu na szeroki zakres aplikacyjny sztywnych pianek poliuretanowych, pianki o wyższych gęstościach pozornych również znajdują zastosowanie. Doktorantka zbadła także chłonność wody, stabilność wymiarową, współczynnik przewodzenia ciepła, stabilność termiczną, jak również przeprowadziła analizę struktury komórkowej otrzymanych pianek. W odniesieniu do tej części pracy chciałabym zwrócić uwagę na następujące kwestie:

- Na str. 97 Doktorantka pisze, że wybrała „optymalny wariant spieniania”, proszę o wyjaśnienie, jakie czynniki miały wpływ na otrzymanie najlepszej receptury pianki, czy była to zmiana np. katalizatora, środka powierzchniowo czynnego.
- Doktorantka pisze, że indeks izocyjanianowy to stosunek grup izocyjanianowych do grup hydroksylowych, bardziej precyzyjnie powinno być napisane, że jest stosunek ilości użytego izocyjanianu do jego teoretycznego zużycia w reakcjach z innymi komponentami mieszaniny reakcyjnej.
- W recepturach pianek poliuretanowych Doktorantka stosuje różne indeksy izocyjanianowe, proszę o wyjaśnienie na jakiej podstawie dobierano ich wartości.
- proszę o wyjaśnienie na jakiej podstawie dobierano ilości środka powierzchniowo czynnego i katalizatora.
- Doktorantka stwierdza, że liczba hydroksylowa ma mały wpływ na ilość użytego katalizatora, jednakże w porównywanych przykładach zmienia się także indeks izocyjanianowy, który również ma wpływ na reaktywność systemu poliuretanowego.

W mojej opinii taki wniosek można sformułować w przypadku, gdy mamy tylko jedną zmienną w recepturze pianki poliuretanowej czyli w tym przypadku liczbę hydroksylową.

- Doktorantka podaje, że wartość współczynnika przewodzenia ciepła pianki poliuretanowej powinna wynosić 0,026 W/m•K, obecnie producenci materiałów piankowych deklarują znacznie mniejsze wartości wynoszące ok. 0,021 W/m•K - w przypadku pianek zawierających fizyczne czynniki spieniające. Jednakże należy zaznaczyć, że są to dane dotyczące pianek poliuretanowych otrzymywanych z surowców petrochemicznych.

- Na stronie 100 Doktorantka stwierdza, że mała chłonność wody wynika z obecności porów zamkniętych, co potwierdzono badaniami struktury pianek z zastosowaniem mikroskopu optycznego. Uważam, że badanie zawartości komórek zamkniętych, pozwoliłoby na bardziej wnikliwą analizę i sformułowanie zależności pomiędzy strukturą komórkową, a chłonnością wody, jak również współczynnikiem przewodzenia ciepła.

- Doktorantka odnosi się do kształtu komórek wskazując że mają one kształt „owalny, eliptyczny”, w literaturze znacznie częściej stosuje się pojęcie współczynnika anizotropii do oceny kształtu komórek.

- Na stronie 103 Doktorantka formułuje hipotezę że „wyniki gęstości pozornej, mała chłonność wody wskazują na strukturę zamkniętokomórkową otrzymanych pianek (...) świadczą o dobrych właściwościach termoizolacyjnych”. W przedstawionych w tabeli 8 wynikach nie można jednoznacznie określić że mała chłonność wody wpływa na mniejszy współczynnik przewodzenia ciepła.

- Doktorantka wyjaśnia (str. 113), że niska temperatura rozkładu pianek (T5%) może być spowodowana m.in. odparowaniem katalizatora, jednakże pianki o najniższej T5% charakteryzują się jednymi z najniższych zawartości katalizatora spośród przedstawionych w tabeli 7 formulacji pianek. Ponadto, w trakcie procesu spieniania temperatura wewnątrz pianki osiąga ponad 100°C, więc już na tym etapie może dojść do częściowego odparowania katalizatora.

- Pianki (CS_{RW}+GL+WE)2% oraz (CS_o+GL)+WE2% charakteryzują się porównywalnym stopniem biodegradacji, natomiast zawartość chitozanu jest różna. Jakie czynniki mogą mieć na to wpływ?

Poniżej przedstawiam wybrane uwagi niewymagające wyjaśnień:

Tabela 2 — brak konsekwencji w podawaniu stopnia deacetylacji dla próbek CS_{RW} i CS_o

Tabela 3 — brak jednostek dla M_n i M_w

Tabela 7 — brak jednostek dla składników receptury

Tabela 10 — brak jednostek dla próbek po badaniu stabilności wymiarów

Tabela 1 1 — brak jednostki dot. badania ubytku masy próbek

4. Podsumowanie

Pani mgr Anna Strzałka w ramach pracy doktorskiej otrzymała nowe komponenty - z surowca odnawialnego jakim jest chitozan, Opracowała warunki hydroksyalkilowania chitozanów (5 rodzajów) w różnym środowisku (woda, glicerol). Zbadła przebieg reakcji hydroksyalkilowania. Do scharakteryzowania otrzymanych produktów reakcji zastosowała szereg różnych metod badawczych, co świadczy o Jej dużym doświadczeniu badawczym. Część pracy dotyczącą syntezy biopolioli uważam za bardzo wartościowy wkład w rozwój nowych biokomponentów do syntezy polimerów. Doktorantka jest również współautorką trzech patentów, co potwierdza Jej duży wkład w tą tematykę.

Druga część pracy dotycząca zastosowania otrzymanych polioli z chitozanu - w wytwarzaniu nowych biopianek poliuretanowych wymaga wyjaśnienia kilku zagadnień wskazanych w recenzji, Jednakże są to kwestie dyskusyjne z tego względu, że Doktorantka wyznaczyła sobie bardzo ambitny cel dotyczący całkowitego zastąpienia polioliu petrochemicznego otrzymanymi w ramach badań niniejszej pracy doktorskiej biopoliolami z chitozanu. Tematyka ta jest niezwykle istotna w obecnym czasie kiedy poszukiwane są nowe alternatywne dla ropy naftowej surowce do wytwarzania polimerów. Ponadto, Doktorantka udowodniła, że pianki z udziałem biopolioli z chitozanu są częściowo biodegradowalne. Wyniki dotyczące zastosowania otrzymanych biopolioli

w syntezie pianek poliuretanowych przedstawiła w trzech recenzowanych czasopismach z Listy Filadelfijskiej.

Stwierdzam, że recenzowana praca doktorska Pani mgr inż. Anny Strzałki stanowi wartościowy wkład w rozwój technologii poliuretanów i spełnia wszelkie wymagania ustawowe. Niniejszym wnioskuję do Rady Dyscypliny Inżynieria Chemiczna Politechniki Rzeszowskiej o dopuszczenie Pani mgr inż. Anny Strzałki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Marie Krawiec