

Prof. dr hab. inż. Andrzej W. Trochimczuk
Zakład Materiałów Polimerowych i Węglowych
Wydział Chemiczny
Politechnika Wroclawska
Wybrzeże Stanisława Wyspiańskiego 27
50-370 Wrocław

RECENZJA

Osiągnięć naukowych dr inż. Piotra Czuba – cyklu publikacji i monografii pt.: "Modyfikowane oleje roślinne oraz produkty chemicznej degradacji odpadowego poli(tereftalanu etylenu) jako ekologiczne surowce do żywic epoksydowych" przedstawionych w postępowaniu habilitacyjnym.

Dr inż. Piotr Czub ukończył studia na Wydziale Inżynierii i Technologii Chemicznej Politechniki Krakowskiej w roku 1991, uzyskując tytuł magistra inżyniera po obronie pracy „Badania nad aktywnością katalizatorów polimerowych w reakcjach N i O-alkilowania w układzie katalizy miedzyfazowej”. Od tego roku został zatrudniony na stanowisku naukowo-technicznym w Zakładzie Chemii i Technologii Tworzyw Sztucznych Instytutu Chemii i Technologii Organicznej. W roku 1995 rozpoczyna studia doktoranckie na Wydziale Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, Akademii Górniczo-Hutniczej, które kończy w roku 1999 uzyskując stopień naukowy doktora nauk technicznych w dyscyplinie technologia chemiczna na podstawie rozprawy doktorskiej pt.: "Badania reakcji związków epoksydowych z disiarczkiem węgla", zrealizowanej pod opieką Prof. dr hab. inż. Jana Pielichowskiego. Po uzyskaniu stopnia doktora zostaje zatrudniony na stanowisku adiunkta naukowo-dydaktycznego na Wydziale Inżynierii i Technologii Chemicznej Politechniki Krakowskiej, na którym pracuje do dziś. W latach 1998 do 2000 łączy zatrudnienie w Politechnice Krakowskiej i studia doktoranckie z pracą w przemyśle, gdzie jest zatrudniony na stanowisku głównego technologa w firmie „VEGA”.

Z informacji zawartej w autoreferacie wynika, że Pan dr inż. Piotr Czub brał udział w kilku krótkich stażach zagranicznych (1994 University of Surrey, UK, 1996 Universite Jean-Monnet, Saint-Etienne, Francja, 1997 Universitat Stuttgart, Niemcy).

Ponadto w roku 2001 ukończył dwuletnie Podyplomowe studium Pedagogiki i Psychologii Politechniki Krakowskiej.

Dorobek naukowy Pana dr inż. Piotra Czuba w okresie do uzyskania stopnia doktora tj. do roku 1999 obejmuje pięć publikacji naukowych z Listy Filadelfijskiej o sumarycznym IF= 6,105. Dwie w czasopiśmie Polimery i po jednej w Synthetic Communication, Die Angewandte Makromolekulare Chemie i Journal of Applied Polymer Science. W tych pracach współautorem jest Prof. dr hab. inż. Jan Pielichowski, który był promotorem pracy doktorskiej Pana Czuba. Z tego też okresu pochodzą inne prace opublikowane oraz komunikaty konferencyjne.

Po uzyskaniu stopnia doktora nauk technicznych przez Habilitanta opublikował On kilkanaście prac w czasopismach z zakresu chemii i technologii polimerów, posiadających współczynnik oddziaływania (IF). Prace te ukazały się między innymi w: Polimery (6), Polymer Journal (1), Polymers for Advanced Technologies (2), Synthetic Metals (1), Polymer (1), Advances in Polymer Science (1), Macromolecular Symposia (1). Sumaryczny współczynnik oddziaływania tych prac to około 30, co jest wartością akceptowalną w technologii polimerów, dziedzinie, którą zajmuje się Habilitant. Ten dorobek uzupełniony jest ponadto przez inne publikacje takie jak na przykład monoautorski rozdział „Bisphenol A” w „Handbook of Engineering and Specialty Thermoplastics: Polyethers and Polyesters” wydany przez Wileya w roku 2011, współautorskie rozdziały w „Nienasycone żywice poliestrowe” WNT z roku 2010 oraz tzw. pełne teksty komunikatów konferencyjnych, wydawnictwa uczelniane itp., publikacje w czasopismach niemających IF, a również prace niepublikowane, takie jak streszczenia konferencyjne, dwa zgłoszenia patentowe i osiem udzielonych patentów. Dr Czub jest także autorem szeregu ekspertyz i opinii, wykonywanych na zamówienie i we współpracy z podmiotami przemysłowymi.

W okresie przed uzyskaniem stopnia doktora, prace, w których Habilitant był współautorem, dotyczyły zastosowań polimerów zawierających czwartorzędowe sole amoniowe jako katalizatorów niektórych reakcji alkilowania w układach z przeniesieniem międzyfazowym, a także badaniom reakcji dichloroacetyleny, otrzymanego z trichloroetyleny w warunkach katalizy międzyfazowej. Ta sama metoda, tj. kataliza międzyfazowa, została wykorzystana w cyklu prac poświęconych otrzymywaniu małowcząsteczkowych żywic epoksydowych na bazie bisfenolu A. Dr

Czub brał udział w opracowaniu wydajnej metody syntezy żywic, zachodzącej w temperaturze pokojowej, w obecności stosunkowo niewielkiego nadmiaru epichlorohydryny. W dalszej pracy Dr Czub zajął się modyfikacją chemiczną otrzymanych przez niego żywic epoksydowych disiarczkiem węgla. Opracował nieskomplikowaną i wydajną metodę modyfikacji, prowadzącą do pochodnych o strukturze bis-5-metoksy-1,3-oksotiolano-2-tionu. Tematyka ta stanowiła przedmiot Jego pracy doktorskiej.

Ocena osiągnięć naukowych – cyku publikacji wraz z ich syntetycznym podsumowaniem tj. monografią „Modyfikowane oleje roślinne oraz produkty chemicznej degradacji odpadowego poli(tereftalanu etylenowego) jako ekologiczne surowce do żywic epoksydowych”

Na przedstawiony mi do oceny materiał składa się cykl publikacji oraz monografia pt.: „Modyfikowane oleje roślinne oraz produkty chemicznej degradacji odpadowego poli(tereftalanu etylenu) jako ekologiczne surowce do żywic epoksydowych”, będąca ich syntetycznym podsumowaniem, a także autoreferat Habilitanta oraz wykaz Jego osiągnięć naukowo-badawczych.

Monografia ma objętość stu dziewięćdziesięciu stron, zawiera sześćdziesiąt jeden tabel, osiemdziesiąt pięć rysunków, dwadzieścia osiem schematów i czterdzieści pięć fotografii, a także dwieście czterdzieści pięć cytowań. Większość z cytowanych prac, 170 tj. ponad dwie trzecie, pochodzi z lat 2000-2008, co obrazuje aktualność uprawianej przez Autora tematyki, a siedemdziesiąt jeden z cytowanych prac to prace, w których Dr Czub jest autorem lub współautorem. Podkreśla to bardzo wyraźnie wkład Autora w rozwój tej dziedziny wiedzy oraz to, że Dr Czub jest uznanym specjalistą w dziedzinie żywic epoksydowych, tioepoksydowych oraz ich modyfikacji. O tym, że praca jest nakierowana na zastosowania żywic epoksydowych i tioepoksydowych oraz ich syntezę z zastosowaniem substratów ekologicznych, takich jak modyfikowane oleje roślinne i odpadowy PET w procesach technologicznych może też świadczyć fakt, że w monografii są licznie cytowane patenty i zgłoszenia patentowe, również pochodzące z innych niż Politechnika Krakowska ośrodków. Monografia, właściwie napisana została dla uporządkowania stanu wiedzy w tej dziedzinie i przedstawienia wkładu Autora w jej rozwój. Ze względu na to, że Dr Czub jest w większości publikacji dotyczących tematu wykorzystania surowców ekologicznych jedynym autorem, nie ma najmniejszych

wątpliwości co do wkładu Autora w tematykę i rozwój zastosowań surowców ekologicznych w syntezie polimerów i wytwarzaniu tworzyw sztucznych.

Układ monografii i proporcje pomiędzy jej poszczególnymi częściami są właściwe. Monografia podzielona jest na część literaturową oraz na badania własne. Przepisy preparatywne oraz metodyka badań zostały opisane o odrębnych rozdziałach na końcu monografii, co zwiększa czytelność i ułatwia odnalezienie potrzebnych danych. W części literaturowej Autor dokonuje przeglądu zastosowań olejów roślinnych do syntezy i modyfikacji żywic epoksydowych oraz przeglądu zastosowań produktów degradacji odpadowego poli(tereftalanu glikolu etylenowego). Czytelnik zostaje zapoznany z charakterystyką tych surowców oraz dotychczasowymi kierunkami i możliwościami zastosowań tych surowców w syntezie i modyfikacji żywic epoksydowych. Podsumowując tę część, Autor identyfikuje pewne braki i niedostatki opublikowanych dotychczas wyników badań, najczęściej dotyczące braku kompleksowych opracowań (tzn. prace dotyczące właściwości mechanicznych żywic otrzymanych z dodatkiem modyfikowanych olejów roślinnych nie przedstawiają wszystkich, a jedynie wybrane parametry materiału polimerowego, lub prace tyczą innych niż otrzymywane w Polsce olejów roślinnych). W drugiej części, badaniach własnych, na tak zarysowanym tle określa kierunki badań własnych, mających na celu wypełnienie dostrzeżonych luk w dotychczas dostępnej wiedzy oraz przedstawia i omawia wyniki prowadzonych przez siebie badań.

Opis badań własnych rozpoczyna się od wyspecyfikowania materiałów zastosowanych w badaniach - cztery dianowe żywice epoksydowe, dostępne handlowo i różniące się liczbą epoksydową oraz lepkością, a także glikolizat otrzymany z odpadowego PET poprzez modyfikację za pomocą glikolu etylenowego i glikolu dietylenowego oraz glikolu propylenowego. Habilitant omawia modyfikacje wybranych olejów roślinnych (sojowego, rzepakowego, lnianego i słonecznikowego), prowadzące do wprowadzenia grup epoksydowych do łańcuchów głównych triglicerydów, które były z kolei otwierane glikolami etylenowym i dietylenowym, a w końcu epoksydowane. Ustalone zostają warunki optymalne dla każdego z ww procesów, co prowadzi do do utlenienia od ca. 56 do ca.70% wiązań podwójnych w łańcuchach głównych triglicerydów. Otrzymane produkty epoksydowania różnią się znacznie zawartością nieprzereagowanych wiązań podwójnych oraz lepkością, czego należało oczekiwać przy zastosowaniu takich samych warunków reakcji do substratów różniących się znacznie zawartością wiązań nienasyconych w cząsteczce

(np. olej rzepakowy 3.8 a olej lniany 6.6). Następnie, tak otrzymane oleje epoksydowane przereagowywano z glikolem etylenowym i dietylenowym w obecności kwasu siarkowego jako katalizatora. Po zoptymalizowaniu warunków reakcji otrzymywano wydajność reakcji hydroksylowania na poziomie 90%. Wszystkie otrzymane produkty zostały starannie zcharakteryzowane poprzez oznaczenie liczb kwasowej, epoksydowej, jodowej, lepkości, gęstości, a także metodami spektroskopowymi – FTIR i NMR.

W następnym rozdziale omówiono możliwości zastosowania produktów epoksydowania olejów roślinnych jako reaktywnych rozcieńczalników do żywic epoksydowych. Badania przeprowadzono przy zastosowaniu dwóch handlowych żywic bez dodatków, a różniących się znacznie lepkością, co miało na celu zbadanie zdolności upłynniających epoksydowanych olejów roślinnych w dużym zakresie lepkości. Stwierdzono, że najbardziej efektywny jest epoksydowany olej słonecznikowy, którego zawartość w kompozycji równa ok. 21% pozwala na zmniejszenie lepkości do 1500 mPa x s. Zawartość ta jest wprawdzie ok. dwukrotnie większa niż zawartość małowcząsteczkowych rozcieńczalników takich jak na przykład eter 2-etyloheksylo-2-glicydylo-1,3-diol, ale inne czynniki (dużo mniejsza lotność, mniejsza toksyczność) przemawiają na korzyść epoksydowanego oleju słonecznikowego.

Kolejny rozdział poświęcony został omówieniu wpływu dodatku epoksydowanych olejów roślinnych na proces sieciowania kompozycji epoksydowych, w którym stwierdzono, że przebiega on z wyraźnie mniejszym efektem cieplnym niż ma to miejsce w „czystej” żywicy i zmniejszenie to nie zależy od rodzaju oleju. Może to ułatwić przetwórstwo upłynnionych żywic epoksydowych poprzez przedłużenie czasu przetwarzania oraz zapobieganiu defektom strukturalnym, które mogą pojawiać się w wyniku lokalnego przegrzania sieciowanej kompozycji.

W rozdziale siódmym przedstawiono analizę właściwości usieciowanych kompozycji, zawierających epoksydowany olej sojowy. Badanymi parametrami były: wytrzymałość na rozciąganie, moduł sprężystości przy rozciąganiu, wytrzymałość na zginanie, moduł sprężystości przy zginaniu, strzałka ugięcia, wytrzymałość na ściskanie, odkształcenie przy ściskaniu, twardość i udarność. Zgodnie z oczekiwaniami kompozycje zawierające epoksydowany olej sojowy charakteryzują się gorszą wytrzymałością mechaniczną w porównaniu do żywic „czystych”

sieciowanych tym samym czynnikiem sieciującym. Epoksydowany olej sojowy działa jak wewnętrzny plastyfikator, powodując zmniejszenie twardości i jednocześnie znacznie zwiększenie udarności sieciowanych kompozycji. Zwiększenie ilości oleju epoksydowanego powoduje zmniejszenie gęstości usieciowania kompozycji i w konsekwencji obniżenie temperatury zeszklenia. Odmienny jest wpływ olejów epoksydowanych na końcach rozgałęzień od łańcuchów głównych, tu właściwości zależą silnie od rodzaju modyfikowanego oleju, ponadto stwierdzono istnienie drugiej temperatury zeszklenia, co świadczy o obecności drugiej fazy w badanej kompozycji.

Problem morfologii kompozycji z udziałem modyfikowanych olejów Habilitant omawia w następnym rozdziale. Zastosowana metoda SEM pozwala na zaobserwowanie bardzo istotnych różnic pomiędzy żywicą niezawierającą dodatku modyfikowanych olejów roślinnych a badanymi kompozycjami. W kompozycjach widoczne są wyraźnie mikrodomeny fazy olejowej, które przyczyniają się do zwiększenia udarności kompozycji. Udział tych domen zależy od zawartości modyfikowanych olejów, a także od typu oleju roślinnego. Zupełnie odmienny obraz uzyskano stosując kompozycje z olejami, zawierającymi grupy epoksydowe na końcach rozgałęzień. Nie widać w ogóle mikrodomen pochodzących od fazy olejowej, co świadczy wg Autora o tym, że końcowe grupy epoksydowe są bardziej reaktywne niż te znajdujące się w łańcuchu głównym i przez to chemicznie wbudowują się w strukturę żywicy epoksydowej. Jednocześnie na zdjęciach SEM nie ma śladów kruchych pęknięć, co świadczy o tym, że wbudowanie olejów epoksydowanych na końcach łańcuchów bocznych umożliwia rozproszenie energii mechanicznej. Znajduje to potwierdzenie w kolejnych badaniach, w których wyznaczono gęstość sieciowania. Przy porównywalnych zawartościach epoksydowanych olejów, gęstość sieciowania jest kilkukrotnie większa w przypadku olejów z grupami epoksydowymi na końcach łańcuchów bocznych. Ma to również wpływ na stabilność termiczną badanych kompozycji, która dla kompozycji z dodatkiem olejów zawierających grupy epoksydowe w łańcuchach bocznych jest nawet nieznacznie lepsza niż stabilność sieciowanej żywicy epoksydowej bez dodatków.

W rozdziale ósmym Habilitant przedstawia wyniki prac nad zastosowaniem epoksydowanych olejów roślinnych w reakcji otrzymywania wielkocząsteczkowych żywic epoksydowych. Przy założonych parametrach reakcji z dianem możliwe było otrzymanie produktów o liczbowo średniej masie cząsteczkowej do ok. 2600 i

wagowo średniej masie cząsteczkowej do ok. 14600, co daje wskaźnik polidispersyjności ok. 5.5. Autor badał również możliwość wykorzystania modyfikowanych olejów, w których grupy epoksydowe zostały otwarte glikolami. W tym przypadku jest możliwe ich przereagowanie z małowcząsteczkowymi dianowymi żywicami epoksydowymi. W tym przypadku, przy przyjętych warunkach reakcji, produkty charakteryzowały się w najlepszym przypadku $M_w = \text{ok. } 10000$, ale jednocześnie bardzo dużym wskaźnikiem polidispersyjności – ok. 10. Wszystkie żywice wielcząsteczkowe mogą być utwardzane przy użyciu typowych utwardzaczy, takich jak dicyjanodiamid czy 2-metyloimidazol oraz TETA. Wykonane badania dowiodły, że utwardzanie wysokocząsteczkowych żywic otrzymanych z udziałem modyfikowanych olejów roślinnych jest możliwe, nawet wtedy, gdy zawartość grup epoksydowych/hydroksylowych jest niewielka.

W dalszej części monografii Habilitant przedstawia zastosowania produktów glikolizy odpadowego PET do syntezy i modyfikacji żywic epoksydowych. Oznacza skład produktu glikolizy, znajdując, w zależności od zastosowanego glikolu, produkty monomeryczne oraz w równych ilościach dimery i trimery. Związki te, bez ich rozdzielania, są następnie modyfikowane epichlorohydryną i dehydrohalogenowane, co prowadzi do uzyskania produktów zawierających grupy epoksydowe. Otrzymane materiały są dobrze mieszalne z handlowymi żywicami epoksydowymi, więc mogą być, analogicznie jak miało to miejsce z modyfikowanymi olejami roślinnymi, użyte jako dodatek do żywic epoksydowych. Habilitant przedstawił wyniki badań właściwości takich kompozycji i stwierdził, że są one fazowo jednorodne, o większej elastyczności niż żywice bez dodatku glikolizatu.

Uważam, że Dr Piotr Czub wykonał bardzo obszerny zestaw badań naukowych i, w przedstawionych osiągnięciach naukowych tj. w cyklu publikacji wraz z ich syntetycznym podsumowaniem - monografią „Modyfikowane oleje roślinne oraz produkty chemicznej degradacji odpadowego poli(tereftalanu etylenowego) jako ekologiczne surowce do żywic epoksydowych”, w przekonujący sposób określił swoją rolę i wkład w wiedzę dotyczącą możliwości zastosowań ekologicznych surowców w produkcji żywic epoksydowych. Przeprowadzone przez Niego badania pozwoliły na określenie możliwości wykorzystania do syntezy i modyfikacji żywic epoksydowych surowców naturalnych i produktów degradacji chemicznej odpadowego PET. Wykazał On, że epoksydowane oleje roślinne są dobrymi reaktywnymi rozcieńczalnikami nadającymi się dobrze do regulowania lepkości żywic

i kompozycji epoksydowych. Wbudowują się one w sposób trwały, nadając materiałom nowe właściwości mechaniczne, ale przede wszystkim umożliwiając łatwiejsze przetwarzanie żywic. Żyvice te mogą być następnie utwardzane przy pomocy typowych utwardzaczy, nawet, jeśli zawartość grup epoksydowych czy hydroksylowych jest niewielka. Moim zdaniem wykonane badania i ich interpretacja doskonale wypełniły zadanie, które Habilitant postawił sobie przed rozpoczęciem tego cyklu prac – kompleksową ocenę możliwości zastosowania modyfikowanych surowców (naturalnych lub odpadowych) do syntezy i modyfikacji żywic epoksydowych. Od syntezy tych surowców, ich pełną charakterystykę, poprzez zastosowania do wytwarzania kompozycji z ich udziałem, aż do oceny ich wpływu na morfologię i właściwości mechaniczne, termiczne i chemiczne otrzymanych materiałów. Przedstawienie wyników badań i ich interpretacja świadczy o gruntownej znajomości tematyki syntezy i przetwórstwa tych polimerów. Jego zasługą jest poszerzenie bazy surowcowej dla syntezy żywic epoksydowych o epoksydowane oleje roślinne a także produkty glikolizy odpadowego PET.

Ocena działalności dydaktycznej Dr Piotra Czuba.

Dr Czub prowadzi na Wydziale Inżynierii i Technologii Chemicznej Politechniki Krakowskiej wykład „Metody badań polimerów” oraz dla studentów Wydziału Fizyki Technicznej i Modelowania Komputerowego Politechniki Krakowskiej wykład „Podstawy Chemii”. Jest również zaangażowany w prowadzenie zajęć laboratoryjnych „Chemia polimerów I”, „Chemia polimerów II”, „Technologia tworzyw polikondensacyjnych” i „Technologia polimerów”. W trzech pierwszych jest kierownikiem laboratoriów. Wszystkie formy zajęć są ściśle związane z technologią tworzyw polimerowych. Jego działalność dydaktyczna obejmowała również promotorstwo ponad trzydziestu prac dyplomowych i, co jest szczególnie godne podkreślenia, z wieloma dyplomantami publikował wyniki badań. Inne obowiązki Dr Czuba związane są z organizacją dydaktyki: od roku 2007 jest członkiem Wydziałowej Komisji Rekrutacyjnej, a w latach 2002-2006 był członkiem Wydziałowej Komisji Egzaminacyjnej. Ponadto jest opiekunem studentów działających w Studenckim kole Naukowym.

Działalność dydaktyczna Dr Piotra Czuba jest oceniona przeze mnie jako proporcjonalna do zajmowanego stanowiska i stażu pracy.

Działalność organizacyjna Dr Piotra Czuba.

Habilitant jest od roku 1999 zatrudniony na stanowisku adiunkta naukowo-dydaktycznego i od tego czasu brał udział w pięciu projektach badawczych, w tym w jednym jako jego kierownik, a także w dwóch panelach programu „Foresight Technologiczny w Zakresie Materiałów Polimerowych” („Tworzywa termoutwardzalne i chemoutwardzalne” oraz „Materiały polimerowe dla elektroniki”).

Uważam, że przedstawione mi do oceny osiągnięcia naukowe – cykl publikacji wraz z ich syntetycznym podsumowaniem tj. monografią „Modyfikowane oleje roślinne oraz produkty chemicznej degradacji odpadowego poli(tereftalanu etylenowego) jako ekologiczne surowce do żywic epoksydowych” są cenne i na bardzo dobrym poziomie. Monografia podkreśla wkład Autora w technologię otrzymywania żywic epoksydowych z udziałem ekologicznych surowców, takich jak glikolizaty odpadowego PET i modyfikowane oleje roślinne. Dr Czub posiada niezbędne kwalifikacje do prowadzenia samodzielnych prac badawczych w obszarze technologii chemicznych i jest cenionym i rozpoznawalnym specjalistą od technologii żywic epoksydowych. Poziom prac z zakresu technologii, prowadzonych przez dr. Czuba, udokumentowany w monografii jak i w innych pracach, takich jak patenty, pozwalają na jednoznaczne stwierdzenie, że przedłożone mi do oceny osiągnięcia naukowe spełniają warunki określone w ustawie o stopniach i tytule naukowym, zgodnie z ujednoczonym tekstem ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. Nr 65, poz. 595, z późn. zm.), uwzględniającym zmiany części merytorycznej ustawy wprowadzone ustawą z dnia 18 marca 2011 r. o zmianie ustawy – Prawo o szkolnictwie wyższym, ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki oraz o zmianie niektórych innych ustaw (Dz. U. Nr 84, poz. 455, z późn. zm.), w brzmieniu obowiązującym od dnia 1 października 2011 r. i uprzejmie proszę Radę Wydziału Chemicznego Politechniki Krakowskiej o dopuszczenie dr inż. Piotra Czuba do dalszych etapów postępowania habilitacyjnego.

Wpisał
Dr. Oł. 10.11


Prof. dr hab. inż. Andrzej W. Trochimczuk