

Kraków 29.02.2012

Prof. dr hab. inż. Dariusz Bogdał, prof. zw. PK
Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej
Politechnika Krakowska

Ocena dorobku naukowego i pracy habilitacyjnej dr inż. Piotra Czuba

pt. "Modyfikowane oleje roślinne oraz produkty chemicznej degradacji odpadowego poli(tereftalanu etylenu) jako ekologiczne surowce do żywic epoksydowych"

Dr inż. Piotr Czub ukończył studia w 1991 r. na Wydziale Chemicznym Politechniki Krakowskiej przedstawiając pracę magisterską pt. „Badania nad aktywnością polimerowych katalizatorów w reakcjach N i O-alkilowania w układzie katalizy międzyfazowej”. Zaraz po ukończeniu studiów został zatrudniony w Instytucie Chemii i Technologii Organicznej, gdzie pracował przez cztery lata na stanowisku naukowo-technicznym. Dr inż. P. Czub od początku swojej pracy kontynuował badania nad zastosowaniem polimerów w reakcjach przeniesienia międzyfazowego, a także soli amoniowych i eterów koronowych w reakcjach syntezy dichloroacetyleny i jego reakcji.

W 1994 r. dr inż. P. Czub odbył trzymiesięczny staż naukowy na Uniwersytecie Surrey (Faculty of Health and Medical Science) w Guildford, w Wielkiej Brytanii w ramach programu TEMPUS (*The Trans-European Mobility Scheme For University Studies*). Kolejne staże naukowe w ramach programu TEMPUS odbył w 1996 r. na Uniwersytecie Jean-Monnet (Faculte de Sciences et Techniques) w Saint-Etienne, we Francji (5 miesięcy) oraz w 1997 r. na Uniwersytecie w Stuttgarcie (w Institut für Kunststoffprüfung und Kunststoffkunde) w Niemczech (3 miesiące). W latach 1998 do 2000 pracował także na stanowisku głównego technologa w firmie VEGA S.A. w Krakowie, która zajmuje się m.in. produkcją i zastosowaniem własnych polimerowych systemów posadzkowych dla przemysłu, biur i sal sportowych.. Do jego obowiązków należały przede wszystkim: rozruch oraz nadzór nad produkcją epoksydowych systemów posadzkowych, nadzór nad inwestycjami i doradztwo w trakcie ich realizacji, nadzór i organizacja pracy laboratorium badawczego.

Studia doktoranckie na Wydziale Inżynierii Materiałowej i Ceramiki Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie dr inż. P. Czub podjął w 1995 r. W tym czasie zajął się badaniami wykorzystania katalizy przeniesienia międzyfazowego w syntezie małowcząsteczkowych żywic epoksydowych, które są stosowane głównie do produkcji materiałów powłokowych.

Opracowana została metoda syntezy małowcząsteczkowych żywic epoksydowych oraz oksotiolanowych pochodnych żywic epoksydowych, umożliwiającą otrzymywanie z dużą wydajnością żywic na drodze jednoetapowego procesu, prowadzonego w temperaturze pokojowej wobec stosunkowo małego nadmiaru epichlorohydryny do bisfenolu A.

Na podstawie obronionej w 1999 r. na Wydziale Inżynierii i Technologii Chemicznej Politechniki Krakowskiej rozprawy doktorskiej pt. „Badania reakcji związków epoksydowych z disiarczkiem węgla” (promotor: prof. dr hab. inż. Jan Pielichowski) dr inż. P. Czub uzyskał stopień doktora nauk technicznych (dysciplina: technologia chemiczna). Po uzyskaniu stopnia naukowego doktora został zatrudniony na stanowisku adiunkta naukowo-dydaktycznego w Katedrze Chemii i Technologii Tworzyw Sztucznych Politechniki Krakowskiej, gdzie pracuje obecnie. Kontynuując swoje zainteresowania, podjął prace nad metodami regulacji lepkości kompozycji epoksydowych i stosowanych w tym celu rozcieńczalników reaktywnych do żywic epoksydowych.

Na swojej macierzystej uczelni dr inż. P. Czub prowadził lub prowadzi wykłady i zajęcia laboratoryjne z zakresu chemii polimerów i technologii tworzyw sztucznych. Był promotorem ponad 30 prac magisterskich, 4 prac inżynierskich a także autorem recenzji prac magisterskich realizowanych na Wydziale Inżynierii i Technologii Chemicznej Politechniki Krakowskiej oraz we współpracy Fachhochschule w Münster, Niemcy. Od 2000 r. zajmuje się organizacją praktyk dyplomowych dla studentów specjalizacji Technologia Tworzyw Sztucznych Politechniki Krakowskiej, a w okresie 2000–2005 r. był opiekunem studiów doktoranckich w Samodzielnej Katedrze Chemii i Technologii Tworzyw Sztucznych oraz opiekunem studentów w Studenckim Kole Naukowym. Był również obserwatorem i egzaminatorem na egzaminach wstępnych łączonych z maturą, a także członkiem Wydziałowej Komisji Dydaktycznej. W latach 2002–2006 był członkiem Wydziałowej Komisji Egzaminacyjnej w czasie rekrutacji na I rok studiów, a od roku 2007 jest członkiem Wydziałowej Komisji Rekrutacyjnej. Jest także członkiem zespołu organizacyjnego Wydziału Inżynierii i Technologii Chemicznej Politechniki Krakowskiej, przygotowującego pokazy prezentowane w ramach Festiwalu Nauki w Krakowie. W latach 2009–2010 byłem członkiem międzywydziałowej komisji do spraw budowy Centrum BioInfoTech Politechniki Krakowskiej.

Dr inż. P. Czub jest autorem i współautorem 30 publikacji, z których 5 jest tematycznie związanych z doktoratem, a pozostałe w znakomitej większości z badaniami związanymi z

pracą habilitacyjną. Ponadto 23 razy prezentował wyniki swoich badań na konferencjach międzynarodowych, brał udział w realizacji 5 grantów, przy czym 1 raz był kierownikiem grantu, 1 raz głównym wykonawcą, a 3 razy wykonawcą. Jest autorem lub współautorem 2 książek oraz 3 rozdziałów książek, ponadto, co należy podkreślić, jest współautorem 10 patentów oraz autorem 8 zgłoszeń patentowych.

Ocena rozprawy habilitacyjnej

Rozprawa habilitacyjna dr inż. P. Czuba pt. „*Modyfikowane oleje roślinne oraz produkty chemicznej degradacji odpadowego poli(tereftalanu etylenu) jako ekologiczne surowce do żywic epoksydowych*” przedstawiona została w formie 190 stronicowego opracowania omawiającego większość wyników uzyskanych w publikacjach po doktoracie w powiązaniu z danymi literaturowymi. Oryginalne prace naukowe opublikowane zostały takich czasopismach jak: *Polymers for Advanced Technologies*, *Polimery*, *Macromolecular Symposia*.

Ocena rozprawy podzielona jest na dwie części: a) literaturową - opisującą stan wiedzy nt. wykorzystania olejów roślinnych do modyfikacji tworzyw sztucznych, zwłaszcza żywic epoksydowych oraz zastosowania produktów chemicznej degradacji poli(tereftalanu etylenu) do syntezy i modyfikacji żywic epoksydowych; b) badania własne – przedstawiające wyniki badań modyfikacji olejów roślinnych oraz glikolizy poli(tereftalanu etylenu) w celu otrzymania surowców do modyfikacji żywic epoksydowych, a w dalszej kolejności wykorzystanie tych surowców do: modyfikacji małowcząsteczkowych żywic epoksydowych i ich sieciowania, syntezy wysokowcząsteczkowych żywic epoksydowych i ich sieciowania. Całość zakończyły badania właściwości mechanicznych, struktury morfologicznej (mikroskopia skaningowa), gęstości usieciowania, stabilności termicznej, chłonności wody i odporności chemicznej otrzymanych kompozycji epoksydowych.

W pierwszym etapie prowadzonych badań podjęto prace nad określeniem właściwości kompozycji małowcząsteczkowej żywicy epoksydowej z epoksydowanymi olejami roślinnymi tj.: sojowym, rzepakowym, lnianym i słonecznikowym. Oczekując że oleje różniące się funkcyjnością oraz długością łańcuchów węglowodorowych reszt wyższych kwasów tłuszczowych, spowodują zróżnicowanie właściwości zarówno surowców, jak i końcowych kompozycji otrzymanych na ich podstawie. W tym celu otrzymano oleje epoksydowane w

łańcuchach głównych triglicerydów, oleje hydroksylowane (poliole) powstające w reakcjach olejów epoksydowanych z glikolem mono- i dietylenowym, oraz oleje z grupami epoksydowymi położonymi na końcach łańcuchów bocznych, będące produktami reakcji olejów hydroksylowanych z epichlorohydryną. Warto zaznaczyć, że opracowane metody modyfikacji wybranych olejów roślinnych umożliwiają otrzymanie surowców jednorazowo w ilości do kilku kilogramów.

W dalszym etapie określono wpływ epoksydowanych w łańcuchach głównych olejów roślinnych na właściwości kompozycji epoksydowych. Na podstawie badania krzywych upłynniania dla wybranej żywicy epoksydowej oraz obliczonych wartości indeksu płynięcia i współczynnika konsystencji określono charakter reologiczny kompozycji, klasyfikując je jako ciecze nienewtonowskie. Badając procesy utwardzania metodą DSC stwierdzono, że sieciowanie kompozycji z epoksydowanymi olejami za pomocą izoforonodiaminy przebiega z wydzielaniem mniejszej ilości ciepła, co znacznie może ułatwić przetwórstwo tych materiałów. Wbudowanie epoksydowanych olejów roślinnych w strukturę usieciowanej żywicy epoksydowej powoduje zmniejszenie wytrzymałości na statyczne rozciąganie, zginanie i ściskanie oraz twardości, ale jednocześnie zwiększenie wydłużenia względnego przy zerwaniu oraz udarności. Uzyskuje się również zdecydowane zmniejszenie wartości T_g o kilkadziesiąt stopni. Zmniejszenie gęstości usieciowania żywicy w wyniku modyfikacji olejem sojowym powoduje zmniejszenie stabilności termicznej kompozycji oraz odporności chemicznej, a także zwiększenie chłonności wody.

Natomiast dodatek epoksydowanego oleju rzepakowego przyczynia się do nieznacznego zwiększenia stabilności termicznej kompozycji z żywicą dianową. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że epoksydowane oleje roślinne mogą z powodzeniem pełnić rolę rozcieńczalnika reaktywnego dla żywic epoksydowych, wykazując zdolność do upłynniania żywicy, porównywalną z właściwościami handlowych gatunków rozcieńczalników mono- i diepoksydowych.

Znacznie bardziej interesujące wyniki uzyskano modyfikując żywice epoksydowe olejami roślinnymi zawierającymi ugrupowania epoksydowe w łańcuchach bocznych, co powodowało poprawę właściwości mechanicznych kompozycji epoksydowych. Stwierdzono, że dodatek 10 – 20% wag. modyfikowanego oleju sojowego, w którym pierścienie epoksydowe otwarte były glikolem etylenowym, powoduje wzrost wytrzymałości kompozycji na statyczne rozciąganie przy jednoczesnym zachowaniu wysokiej wytrzymałości na statyczne zginanie i niewielkim spadku

wartości pozostałych parametrów. Wydłużenie rozgałęzień łańcuchów głównych w żywicach nie powodowało zwiększenia elastyczności kompozycji. Badane kompozycje zachowują stosunkowo małą chłonność wody i relatywnie dużą odporność chemiczną, a ponadto odznaczają się zwiększoną stabilnością termiczną.

Drugą częścią podjętych badań stanowiły prace związane z wykorzystaniem produktów glikolizy odpadowego poli(tereftalanu etylenu) jako surowców do syntezy żywic epoksydowych. Zaproponowano metodę syntezy żywic epoksydowych stosując reakcje glikolizatów z odpadowego poli(tereftalanu etylenu) z epichlorohydryną. Następnie porównano właściwości żywic z glikolizatów z modelową żywicą epoksydową, otrzymaną z tereftalanu *bis*(2-hydroksyetylowego), jako składników kompozycji z małowcząstkową żywicą epoksydową.

Stwierdzono, że dodatek żywic otrzymanych z glikolizatów PET powoduje poprawę udarności i wytrzymałości na ściskanie oraz odporności cieplnej dianowych żywic epoksydowych. Kompozycje z dodatkiem modelowej żywicy epoksydowej uzyskanej z czystego tereftalanu *bis*(2-hydroksyetylenowego) wykazują większą wytrzymałość mechaniczną niż czysta wyjściowa żywica dianowa, ale jeszcze lepsze właściwości wykazują kompozycje z dodatkiem żywicy z glikolizatu zawierającego oprócz monomeru również produkty degradacji o większych ciężarach cząsteczkowych (dimery, trimery i tetramery). Również wyniki badań mechanicznych właściwości kompozycji epoksydowych pokazały, że stosowane powszechnie dodatkowe operacje wyodrębniania z produktów glikolizy tereftalanu *bis*(2-hydroksyetylowego) można z powodzeniem pominąć w przypadku wykorzystania glikolizatów do syntezy żywic epoksydowych. Niezależnie od lepszych parametrów końcowych uzyskiwanych w ten sposób kompozycji epoksydowych, możliwe jest uproszczenie procesu syntezy żywic epoksydowych z glikolizatów PET.

Rozwinięciem badań była analiza struktury morfologicznej przygotowanych kompozycji epoksydowych, którą przeprowadzono techniką SEM. Uzyskane rezultaty, w połączeniu z wynikami obliczeń gęstości usieciowania i kruchości utwardzonych materiałów, wykonanymi na podstawie danych z analizy DMTA, umożliwiły wytłumaczenie mechanizmu działania modyfikowanych olejów roślinnych oraz żywic otrzymanych z odpadowego PET. Stwierdzono, że za zmniejszenie kruchości żywicy bazowej odpowiadają mikrodomeny oleju, tworzące się w przypadku kompozycji z olejami epoksydowanymi w łańcuchach głównych. Korelacja uzyskanych wyników z właściwościami mechanicznymi, odpornością chemiczną i

stabilnością termiczną kompozycji, pozwoliła stwierdzić, że przebieg zmian gęstości usieciowania i kruchości oraz właściwości wytrzymałościowych był komplementarny. Zmiany parametrów właściwości mechanicznych otrzymanych kompozycji odpowiadają różnicom w gęstości usieciowania, która była większa, w przypadku kompozycji z olejami epoksydowanymi w łańcuchach bocznych. Najważniejszym okazało się jednak, że w kompozycjach epoksydowych otrzymywanych z olejów roślinnych i produktów glikolizy PET nie stwierdzono występowania typowej dla dianowych żywic epoksydowych struktury z charakterystycznymi kruchymi pęknięciami.

Zbadano również stabilność termiczną, chłonność wody i odporność chemiczną kompozycji z modyfikowanymi olejami roślinnymi i żywicami z glikolizatów PET. Wykazano, że stabilność termiczna kompozycji z dodatkiem olejów i żywic z PET zależy przede wszystkim od gęstości usieciowania, natomiast o odporności chemicznej decyduje zarówno gęstość usieciowania, jak i chłonność wody, a ta zależy przede wszystkim od hydrofilowości modyfikatora wprowadzonego do żywicy epoksydowej.

Reasumując przedstawione badania należy stwierdzić, że są one potrzebne i mają charakter ściśle aplikacyjny, ze względu na możliwość zastąpienia rozcieńczalników syntetycznych z surowców petrochemicznych materiałami ze źródeł odnawialnych. Jest to jedno z najważniejszych zadań stawianych w ostatniej dekadzie przed inżynierami chemikami wraz z opracowaniem chemicznych transformacji (reakcji) spełniających zasadę zrównoważonego rozwoju, zgodnie z którą potrzeby obecnego pokolenia powinny być zaspokojone bez umniejszania szans przyszłych pokoleń na zaspokojenie swoich potrzeb. Przede wszystkim minimalizacja/redukcja odpadów uciążliwych dla środowiska jest szczególnie wymagana w trakcie projektowania i rozwijania nowych procesów przemysłowych.

Biorąc pod uwagę dorobek naukowy oraz dydaktyczny, a także sylwetkę naukową Dr inż. Piotra Czuba, stwierdzam, że jest on wartościowym naukowcem o szerokich zainteresowaniach, a praca zatytułowana „*Modyfikowane oleje roślinne oraz produkty chemicznej degradacji odpadowego poli(tereftalanu etylenu) jako ekologiczne surowce do żywic epoksydowych*” spełnia wymogi stawiane rozprawom habilitacyjnym. Uznając, że wszystkie warunki określone w Ustawie o Stopniach Naukowych i Tytule Naukowym, zostały spełnione wnioskuję o dopuszczenie dr inż. Piotra Czuba do dalszych etapów przewodu habilitacyjnego.

