



Kraków, 14.05.2021

Prof. dr hab. inż. Aleksander Prociak  
Katedra Chemii i Technologii Polimerów  
ul. Warszawska 24, 31-155 Kraków

**Recenzja pracy doktorskiej mgr inż. Marleny Roguszewskiej  
pt. „Optymalizacja struktury poli(węglano-uretanów) jako składników klejów i powłok”**

Podstawa: pismo Przewodniczącego Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne  
Politechniki Warszawskiej, prof. dra hab. inż. Janusza Zachary z dnia 18.03.2021 r.

### **Wprowadzenie**

Obecnie tworzywa poliuretanowe wytwarzane są w ilości ponad 20 mln ton rocznie i należą do grupy 6 materiałów polimerowych produkowanych w największych ilościach na skalę przemysłową. Duża dynamika wzrostu produkcji poliuretanów, szczególnie obserwowana w ostatnich 10 latach, jest efektem ciągle poszerzającej się bazy surowcowej oraz możliwości otrzymywania materiałów o zaprojektowanych właściwościach. To sprawia, że tworzywa poliuretanowe wytwarzane zarówno w postaci litej, jak i porowatej znajdują coraz to nowsze zastosowania jako kleje, lepiszcza, szczeliwa czy powłoki. Wprawdzie w przemysłowych kompozycjach poliuretanowych jako podstawowe składniki poliolowe dominują pochodne polieterowe i poliestrowe, to jednak coraz większe zainteresowanie wzbudzają komponenty w postaci różnego rodzaju pochodnych węglanowych czy wytwarzane z surowców odnawialnych.

W obszarze prac naukowych prowadzonych przez różne grupy badawcze, również w Polsce, wyróżniają się pewne kierunki takie jak: tendencja do syntezy komponentów poliolowych z surowców odnawialnych, powrót zainteresowania surowcami z recyklingu chemicznego czy zagospodarowanie ditlenku węgla w procesach otrzymywania pochodnych węglanowych m.in. zawierających grupy hydroksylowe, co jest istotne z punktu widzenia wytwarzania z ich udziałem tworzyw poliuretanowych. Recenzowana praca doktorska mgr inż. Marleny Roguszewskiej, wykonana pod nadzorem prof. dra hab. inż. Pawła Parzuchowskiego, wpisuje się w powyższe trendy.

## Charakterystyka rozprawy doktorskiej

Recenzowana rozprawa doktorska zawiera wszystkie niezbędne elementy. Praca liczy 178 stron, z czego przegląd literatury i wnioski z niego wynikające zajmują 55 stron, omówienie i dyskusja wyników 74 strony, a opisy związane z częścią eksperymentalną 20 stron. Rozprawa doktorska zawiera również streszczenia w języku polskim i angielskim, wykaz skrótów ułożony w sposób alfabetyczny, cel i zakres pracy oraz spis literatury.

Cel i zakres pracy zostały jasno sprecyzowane. Głównym celem przeprowadzonych badań było opracowanie materiałów poliuretanowych oraz epoksydowo-poliuretanowych z udziałem surowców odnawialnych i pochodzących z recyklingu lub uciążliwych dla środowiska. Jako surowiec odnawialny wybrano olej rycynowy, a spośród wielkotonażowych odpadów polimerowych poli(tereftalan etylenu). Ponadto, zastosowano komercyjne oligowęglanodiole wytwarzane z zastosowaniem ditlenku węgla. Kompozycje poliuretanowe i epoksydowo-poliuretanowe zostały opracowane z przeznaczeniem do zastosowań odpowiednio jako kleje i materiały powłokowe. Z otrzymaniem kompozycji poliuretanowych oraz epoksydowo-poliuretanowych związane były dwa różne kierunki prowadzenia prac o charakterze eksperymentalnym, które Doktorantka określiła jako dwa różne wątki badawcze. Oba kierunki działania łączy zastosowanie komercyjnych oligowęglanodioli jako składników opracowanych kompozycji. Szkoda, że Pani mgr inż. Marlena Roguszevska nie zrobiła schematu odzwierciedlającego zaplanowane prace badawcze, co znacznie ułatwiłoby poznanie przyjętego sposobu działania na kolejnych etapach licznych prac eksperymentalnych.

Dokonany przegląd literaturowy jest ściśle związany z pracami eksperymentalnymi przeprowadzonymi przez Panią mgr inż. Marlenę Roguszevską. Wykaz literatury zawiera 195 pozycji, z czego około 25% stanowią doniesienia naukowe z ostatnich 5 lat. Poszczególne rozdziały przeglądu literaturowego dotyczą syntezy i właściwości poliuretanów, syntezy i charakterystyki oligowęglanodioli i oligoestrolu, charakterystyki oleju rycynowego, kwasu rycynolowego modyfikacji żywicy epoksydowych surowcami pochodzenia roślinnego oraz metod recyklingu odpadowego poli(tereftalanu etylenu). Szkoda, że w rozdziale 1.1.1 o polioliach nie uwzględniono informacji o pochodnych hydroksylowych (bio-polioliach) z innych surowców odnawialnych niż oleje roślinne (np. z ligniny). W końcowych rozdziałach przeglądu literaturowego omówiono kleje i powłoki poliuretanowe w odniesieniu do składników stosowanych w tego typu kompozycjach poliuretanowych i ich wpływu na właściwości wyrobów końcowych. Wnioski z literatury są pewnego rodzaju uzasadnieniem celowości podjętego tematu z uwzględnieniem obu wspomnianych wcześniej wątków badawczych (kleje i powłoki).

Przyjęty układ rozprawy doktorskiej nie ułatwia zapoznania się z przeprowadzonymi badaniami. Umieszczenie informacji o używanych surowcach oraz stosowanych technikach eksperymentalnych i pomiarowych na końcu pracy powoduje, że analizując wyniki przeprowadzonych badań, potrzebnych informacji trzeba szukać na dalszych stronach rozprawy. Dotyczy to np. symboli przypisanych do produktów poszczególnych syntez.

W niektórych przypadkach dyskusja wyników wymaga odniesienia się np. do warunków prowadzenia reakcji. Na str. 77 jest odwołanie do syntezy nr 1, której oznaczenie można znaleźć w tabeli 32 na str. 153. W kilku przypadkach warunki te są opisywane w omówieniu wyników (np. str. 94) a następnie powielane w części eksperymentalnej (str. 155). W innych przypadkach opisy znajdujące się w dyskusji wyników (np. pierwszy akapit ze str. 109, trzy dolne akapity ze str. 129 czy ostatni akapit na str. 141) powinny się znaleźć w części dotyczącej metodyki badań.

Generalnie, przyjęty sposób postępowania jest logiczny, a zakres kolejnych etapów prowadzonych prac jest wynikiem już przeprowadzonych badań i analizy uzyskanych rezultatów. Jednak w kilku przypadkach omówione syntezy i przedstawione rezultaty wymagają wyjaśnień. Przykłady takich wątpliwości przedstawiono poniżej.

Na str. 79 podano zakres średnich mas molowych (460-600 g/mol) produktów alkoholizy PET. Nie podjęto dyskusji czego efektem są różnice w wartościach uzyskanych wyników.

W całej pracy trochę nadużywane jest określenie „optymalizacja”. Na str. 102-104 opisano warunki prowadzenia reakcji transestryfikacji w temp. 180-200 °C. Nie uzasadniono dlaczego temperaturę 180°C oraz czas prowadzenia reakcji 3 godziny uznano za optymalne. Nie uzasadniono również dlaczego produkt reakcji R9 w tabeli 16 uznano za optymalny pod względem lepkości i temperatury zeszklenia. Produkt reakcji R3 ma niższe wartości, zarówno lepkości jak i temperatury zeszklenia.

Jakie były wartości naprężeń przy rozciąganiu próbek klejonych, w przypadku których zniszczenie nastąpiło poza spoiną? Czy wartości naprężeń były większe od wartości, przy których następowało zerwanie spoin referencyjnych? Jest to interesujące szczególnie dlatego, że wytrzymałość na rozciąganie elastomeru wykonanego z kleju referencyjnego jest większa od wartości dla elastomeru wytworzonego z oligo(estro-węglano)diolu.

Co jest podstawą do stwierdzenia, że „MDI dodawany w 2-krotnym molowym nadmiarze (...) zapewnia małą zawartość wolnych diizocyjanianów (<2%) oraz dobrą adhezję do klejonych materiałów”?

Na str. 138 jest informacja, że do otrzymywania powłok epoksydowo-poliuretanowych stosowano oligowęglanodiol OWHP2, natomiast w tabeli 29 wskazano, że jest to OWHP1.

Informacje dotyczące ilości napełniaczy (podane w ostatnim akapicie na stronie 138) w kompozycjach do otrzymywania powłok epoksydowo-poliuretanowych są niejasne. Do czego odnoszą się podane wartości procentowe? Ponadto, nie skomentowano wpływu zastosowanych napełniaczy na właściwości mechaniczne otrzymanych powłok.

W syntezach PK1-PK5 stosowano oligoestrodiole o średniej masie molowej 540 g/mol. W której syntezie otrzymano ten produkt? Dlaczego nie stabelaryzowano średnich mas molowych produktów syntez 1-16. W tabeli 34 podano wartości ilości odebranego destylatu. Po jakim czasie?

Recenzowana rozprawa doktorska zawiera również pewne nieprecyzyjne stwierdzenia i niefortunne określenia. W tym pierwszym przypadku chciałbym zwrócić uwagę, że zapis „związki metali przyspieszają reakcje grup izocyjanianowych z grupami hydroksylowymi, zaś aminy katalizują reakcję izocyjanianów z wodą” (str. 37-38) jest nieprecyzyjny, gdyż w rzeczywistości obie reakcje są katalizowane przez oba rodzaje katalizatorów tylko z różnymi preferencjami. Jak jest uzasadnienie stwierdzenia na str. 110 „ze względu na większą ilość segmentów sztywnych rośnie adhezja materiału do klejonej powierzchni”. Czy lepsza adhezja jest tylko wynikiem zawartości segmentów sztywnych czy także innych czynników, np. ich budowy chemicznej?

Recenzowana rozprawa doktorska zawiera szereg sformułowań, które w mojej opinii są niepoprawne lub co najmniej niefortunne. Szczególnie odnosi się to do takich określeń jak: „grupa NCO (...) jest stosunkowo niezatłoczona (str. 37), „węglanowy olej sojowy” (str. 53), „recykling energetyczny” (str. 56), „jest paliwem o zawartości energii” (str. 57), „podstawowe klasy chemiczne, z których wykonywane są kleje” (str. 57), „więcej aktywowanych grup dialowych” (str. 69), „Fazy (wodną i organiczną) rozdzielano przez dekantację” (str. 161).

Ponadto, w kilku przypadkach Doktorantka była niekonsekwentna w stosowanym nazewnictwie. Odnosi się to m.in. do używanych nazw TDI (np. str. 22 użyto różnych nazw w stosunku do tych samych związków), czy nazwy produktu alkoholizy PET butanodiolem określonego jako oligo(tereftalan tetrametylenu). W tym drugim przypadku w mojej opinii lepiej używać nazwy oligo(tereftalan butylenu) wynikającej z nazwy diolu zastosowanego w reakcji alkoholizy.

Z obowiązku recenzenta zwracam też uwagę na zauważone błędy, braki lub nieścisłości. Zapis kilku reakcji np. na rys. nr 1a-1c, 14, 16 wymaga uzgodnienia, aby lewa strona równała się prawej. Brakuje wyjaśnienia oznaczeń a, x, b na rys. 32. Na rys. 33, 35, 37-40, 42-47 jest podwójny zapis grup OH. Nie powinno być grupy OH w R lub we wzorze powyżej przy R. Wątpliwości budzą wartości podawanych ciśnień: str. 101 i 155 (0.05 mbar), str. 158 (0,01 mbar), str. 160 (100 bar), str. 163 (300 mbar). Na rys. 51 błędnie oznaczono reakcje 2a-2c. Ponadto, reakcje te przedstawiono już wcześniej na rys. 29. W tabeli 18 nie podano jednostki dla wartości liczb hydroksylowych.

W metodyce badania odporności na zarysowanie poinformowano, że wyniki są podawane w gramach, podczas gdy w rzeczywistości w pracy są prezentowane w postaci opisowej dla trzech różnych poziomów obciążenia rysika. Informacje o szacowaniu niepewności prób badań odporności na zarysowanie i zginanie są niespójne z prezentowanymi wynikami badań.

Przedstawione powyżej uwagi krytyczne nie zmieniają pozytywnego odbioru merytorycznego całej pracy. Podjęte działania zmierzające do spożytkowania dostępnej wiedzy o wadach i zaletach różnego rodzaju surowców posłużyły Pani mgr inż. Marlenie Roguszewskiej do zaplanowania prac badawczych, w wyniku których otrzymane zostały wartościowe oligomerole o różnej funkcyjności. Co istotne do ich syntezy użyto odpadowy poli(tereftalan etylenu), olej roślinny jako surowiec odnawialny oraz oligowęglany i małowcząsteczkowa żywica epoksydowa, których indywidualne przetwarzanie wiąże się z problemami wynikającymi z ich dużej lepkości. Otrzymane oligomerole z powodzeniem zostały zastosowane do wytworzenia kleju oraz materiału powłokowego. Potwierdzono, że opracowany klej charakteryzuje się bardzo dobrymi właściwościami adhezyjnymi (lepszymi w porównaniu z referencyjnym klejem komercyjnym) do wybranych materiałów polimerowych (poli(tereftalan etylenu), polistyren i poliwęglan). Natomiast kompozycja powłokowa z udziałem pochodnej żywicy epoksydowej i kwasu rycynolowego oraz oligowęglanodiolu charakteryzuje się dobrymi właściwościami użytkowymi, takimi jak odporność na zarysowanie, elastyczność i odporność na korozję.

### **Charakterystyka dorobku naukowo-badawczego**

Pani mgr inż. Marlena Roguszewska jest współautorką 7 artykułów naukowych, które zostały opublikowane w latach 2015-2020. Wśród nich jeden artykuł opublikowany w roku 2020 w czasopiśmie Przemysł Chemiczny jest ściśle związany z recenzowaną pracą doktorską. Według bazy Web of Science artykuły te zostały zacytowane 13 razy (bez autocytowań). Ponadto, Doktorantka jest pierwszym współautorem zgłoszenia patentowego nr P.431219 pt. „Kompozycja epoksydowo-poliuretanowa i sposób jej wytwarzania”. Wyniki badań, w których uczestniczyła Pani mgr inż. Marlena Roguszewska były również prezentowane podczas konferencji naukowych krajowych i zagranicznych. Niestety w informacji na ten temat nie podano jakie były formy prezentacji i czy zostały wykonane osobiście. Tematyka upowszechnianych wyników badań jest różnorodna i w większości przypadków nie jest związana z tematem pracy doktorskiej. Świadczy to o zaangażowaniu Doktorantki w różnych pracach naukowo-badawczych, co zostało potwierdzone wykazem projektów, w których brała udział.

## Podsumowanie

Recenzowana rozprawa doktorska zawiera wyniki badań, które są istotne z punktu widzenia rozwoju bazy surowcowej do tworzyw poliuretanowych, a także propozycje oryginalnych rozwiązań o charakterze aplikacyjnym w zakresie klejów i materiałów powłokowych. W mojej opinii do najważniejszych osiągnięć Doktorantki należy zaliczyć:

- określenie warunków syntezy i charakterystykę nowych oligomeroli estrowo-węglanowych, a także zastosowanie w procesie ich wytwarzania odpadowego poli(tereftalanu etylenu),
- opracowanie receptury kleju poliuretanowego o bardzo dobrych cechach wytrzymałościowych i adhezyjnych,
- określenie warunków syntezy czterofunkcyjnego oligomerolu z małowcząsteczkowej żywicy epoksydowej i kwasu rycynolowego oraz charakterystykę otrzymanego produktu,
- opracowanie kompozycji epoksydowo-poliuretanowej z udziałem pochodnej oleju rycynowego oraz oligowęglanodiolu do wytwarzania materiałów powłokowych.

Podsumowując, stwierdzam, że przedmiotem rozprawy doktorskiej jest oryginalne rozwiązanie z możliwością zastosowania w sferze gospodarczej, a Doktorantka potwierdziła umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej. Spełnione są wymogi określone w art. 13 ust. 1 Ustawy z dnia 4 marca 2003 roku o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki z późniejszymi zmianami, a także w Ustawie z dnia 20 lipca 2018 r. – „Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce”. W związku z tym wnioskuję o dopuszczenie Pani mgr inż. Marleny Roguszewskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

