

Prof. dr hab. inż. Janusz Datta  
Katedra Technologii Polimerów

Gdańsk, 12.05.2021

## Recenzja

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

Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej  
promotor: prof. dr hab. inż. Paweł Parzuchowski

Modyfikacja właściwości oligomerów jak i polimerów poprzez projektowanie ich struktury chemicznej dokonywanej na etapie syntezy jest ważnym kierunkiem badawczym podejmowanym przez wiele ośrodków naukowych na świecie. Działanie takie jest bardzo często uzasadnione względami ekonomicznymi, ale także ekologicznymi. Poszukiwanie materiałów o korzystniejszych właściwościach jest podyktowane potrzebami przemysłu dążącego do wprowadzenia na rynki coraz to lepszych i bardziej funkcjonalnych materiałów. Ponadto, już od dłuższego czasu, obserwuje się rosnące zainteresowanie wielu koncernów przemysłowych tanimi produktami roślinnymi oraz odzyskanymi recyklatami. Chodzi bowiem o to, aby efektywniej wykorzystywać odnawialne surowce roślinne oraz pochodzące z recyklingu np. poliuretanów, politereftalanu-etylenu czy poliamidów w praktyce przemysłowej. Jest to wymóg i konieczność współczesnych czasów, których celem podstawowym jest wymuszenie na firmach produkcyjnych świadomego podejścia do wielokrotnego użycia materiałów polimerowych, a także do projektowania produktów o mniejszym negatywnym ich wpływie na środowisko naturalne. Przedłożona do oceny praca wpisuje się w ten nurt badawczy. Za cel pracy Doktorantka postawiła sobie opracowanie materiałów poliuretanowych lub hybrydowych

wytworzonych z udziałem surowców roślinnych (kwas z oleju rycyniowego) lub oligoestrodiole otrzymanych w procesie rozkładu termo-chemicznego politereftalanu-etylenu.

Przedłożona do recenzji praca doktorska została zredagowana na 178 stronach. Zawiera streszczenie w języku polskim i w języku angielskim, spis treści, wykaz skrótów, cel i zakres pracy, przegląd literatury, wnioski z przeglądu literatury, wyniki własne i dyskusję, część eksperymentalną. Uważam, że korzystniej byłoby, gdyby te dwa podrozdziały zamieścić w odwrotnej kolejności, gdyż w pracach eksperymentalnych stosowano techniki badawcze, a ich konsekwencją były wyniki badań. Na końcu zestawiono cytowaną literaturę (195 pozycji). Generalnie zastosowany podział jest typowy dla prac doktorskich. Brakowało mi jedynie wyszczególnienia dorobku naukowego w pracy Doktorantki, co jednak uczyniono na odrębnym arkuszu przesłanym wraz z dysertacją

CZEŚĆ TEORETYCZNA (od 27 do 72 strony) stanowi ok. 46% objętości pracy (nie wliczając literatury), co wg. mnie jest trochę za dużo. W rozdziale zaprezentowano ogólne informacje na temat poliuretanów, surowców do ich wytwarzania oraz bardzo krótko opisano jedynie dwie podstawowe metody syntezy tych polimerów (pominięto chociażby RIM). W osobnych podrozdziałach Doktorantka szerzej opisała oligowęglanodiole, a także oligoestrodiole. Dalej przedstawiła informacje o możliwościach wykorzystania w syntezie poliuretanów oleju rycynowego, a także opisała sposób otrzymywanie z tego oleju kwasu rycynolowego. W kolejnym podrozdziale przedstawiła informacje na temat żywic epoksydowych i możliwości ich modyfikacji przy pomocy olejów roślinnych. Kolejny podrozdział opisuje recykling politereftalanu etylenu. Pod koniec rozdziału zawarto opisy dotyczące klejów poliuretanowych. Dość dokładnie Doktorantka opisała poliuretanowe kleje jednoskładnikowe (1K) i dwuskładnikowe (2K). W przedostatnim (10) podrozdziale omówiła powłoki poliuretanowe, a zakończyła ten rozdział wnioskami z dokonanego przeglądu literatury i na koniec wyprowadziła motyw przewodni pracy doktorskiej. Szczególnie zaintrygowała mnie hipoteza (71 str.), że zakłócenie struktury oligowęglanodiole rozwiąże zaobserwowane problemy związane z ich skłonnością do krystalizacji w temp. pokojowej oraz dużą lepkością. Czym wówczas się kierowano? Zakłócenie struktury chemicznej związku chemicznego nie zawsze bowiem prowadzi do polepszenia właściwości. Prosiłbym o komentarz. Doktorantka nie ustrzegła się kilku błędów, być może zapisując znaną w literaturze interpretację np. na

str.37 – „ funkcje przedłużacza łańcucha pełni również woda”- jak to możliwe? Str. 55 ”Alkoholiza PET polega na rozkładzie polimeru w procesie prowadzonym zwykle pod zwiększonym ciśnieniem,.....”- a jest tak, że to hydroliza wymaga ciśnienia (nie wspomniano tego) i podwyższonej temperatury, a w przypadku glikolizy ciśnienie nie jest konieczne, z czego skorzystano w części praktycznej pracy doktorskiej. Na str.57 napisano ”odpadowy PET jest paliwem o zawartości energii ok 13MJ/kg. Ja bym to raczej napisał, że wartość energetyczna odpadowego PET wynosi ok 23MJ/kg- a więc znacznie więcej niż podano w pracy. W kilku miejscach (np. str. 48, 60) pojawiają się błędy edytorskie, ale nie są częste. Kilkukrotnie występuje powtórzenie informacji.

Uzyskane wyniki przedstawiono w rozdziale WYNIKI WŁASNE I DYSKUSJA. W pracy można wyróżnić dwa główne przedsięwzięcia badawcze. Pierwsze polegało na przeprowadzeniu chemicznej modyfikacji komercyjnego oligowęglanodiolu przy użyciu oligoestrodiole otrzymanych w procesie glikolizy odpadowego PET, którego jednak nie scharakteryzowano na wstępie prac. W reakcjach zastosowano 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol oraz glikol neopentylowy lub ich określone mieszaniny. Następnie otrzymany i zbadany oligoestrodiole poddawano polikondensacji w celu uzyskania produktu o masie molowej ok 2000g/mol. Dalej w wyniku transestryfikacji z komercyjnym oligowęglanodolem otrzymywano oligo(estrowęglano)diole dla których przeprowadzono optymalizacje składu w celu uzyskania produktu o założonej lepkości oraz temperaturze zeszklenia. Do planowania doświadczeń zastosowano plan simpleksowo-kratowy. Prace te umożliwiły wytypowanie jednego oligo(estrowęglano)diolu i użycie go w reakcji z MDI prowadzącej do prepolimeru zakończonego grupami NCO. System taki badano jako klej utwardzany wilgocią, łącząc, na zakładkę, kształtki polimerowe z PET, PC i PS. Właściwości kleju porównywano z produktem komercyjnym BETAMATE 1100N i okazało się, że uzyskano korzystniejsze wyniki. Nie podano jednak warunków klejenia - czy były zbliżone, czy różne? Drugie przedsięwzięcie badawcze dotyczyło opracowania materiału epoksydowo-poliuretanowego. Materiał otrzymywano w wyniku fizycznej modyfikacji czterofunkcyjnego oligoestrolu (zsyntezowanego z kwasu rycynolowego i małowcząsteczkowej żywicy epoksydowej) za pomocą oligowęglanodiolu. Dokonano optymalizacji rodzaju i stężenia katalizatora utwardzania kompozycji epoksydowo-poliuretanowej. Następnie wytypowany produkt reakcji mieszano z diizocyjanianem pMDI i wytwarzano z takiego systemu powłoki polimerowe, które nanoszono na kształtki metalowe. Podano grubość powłoki, natomiast

pominięto pomiary profilu powierzchni płytek metalowych (chropowatość,  $\mu\text{m}$ ). Analiza adhezji tego właśnie wymaga, aby było możliwe prawidłowe wnioskowanie o jakości powłoki i jej przyczepności do określonej powierzchni. Bardzo dobrze oceniam podejście Doktorantki do optymalizacji wszystkich składów zróżnicowanych kompozycji. Stwierdzam, że rzetelnie podeszła do złożonego tematu badawczego. Interpretacja produktów reakcji uzyskiwanych na różnych etapach eksperymentów, dokonana przy użyciu technik  $^1\text{H NMR}$  i  $^{13}\text{C NMR}$  nie budzi wątpliwości interpretacyjnych i jednoznacznie wskazuje na dużą sprawność naukową Doktorantki. Oprócz wymienionych technik do identyfikacji zsyntezowanych związków mgr inż. Marlena Roguszevska wykorzystywała także spektroskopię FTIR. Prowadziła także pomiary zmian lepkości, LOH czy LK. Kleje badała m.in. na ścinanie spoin. Powłoki scharakteryzowała wytrzymałościowo, a także pod kątem adhezji, elastyczności oraz odporności na korozję.

Poza kilkoma komentarzami i uwagami, które zamieściłem w tekście powyższej mam jeszcze kilka pytań:

- Dlaczego nie wykonano chromatografii włączenia dla produktów dekompozycji PET w celu określenia polidispersji i rozkładu mas cząsteczkowych czy także dla potwierdzenia (założonej) funkcyjności związku - str.125?
- Czy wykonano badania starzeniowe poszczególnych zmodyfikowanych komponentów, a przede wszystkim poli(węglano-uretanów)? Pytam, ponieważ byłaby to cenna wiedza związana z praktycznym wykorzystaniem opracowanych materiałów.
- Dlaczego zrezygnowano z badań stabilności termicznej zmodyfikowanych półproduktów, a także powłok i klejów?
- Czym kierowano się w doborze katalizatorów w reakcjach (str.77, 82 i 85)?

Przechodząc do oceny jakości edytorskiej rozprawy doktorskiej, stwierdzam, że praca została napisana bardzo poprawnie. Pojawiają się bardzo rzadko błędy edytorskie (str. 27 "wystpować", str 48 "poliuretanówpozytywnie"). Czasami pojawiają się błędne zapisy np. str. 61 funkcjonalność substratów - zamiast funkcyjność; odporność na zrywanie - zamiast wytrzymałość na rozciąganie. Kilkakrotnie zauważyłem powtórzenia informacji np. str. 62-66. Rysunki i tabele są czytelne, a podpisy właściwe. Uważam, że te uchybienia nie wpływają na

ogólne przekonanie, że dochowano dużej staranności w przygotowanie dysertacji, co należy jednoznacznie zauważyć i pochwalić.

Rozprawa doktorska wykazuje elementy nowości w obszarze nowych, metodycznie opracowanych, dwóch grup materiałów o dużym potencjale do praktycznego wykorzystania na jednoskładnikowe kleje, bądź na powłoki organiczne. Szkoda jednak, że wyniki pochodzące z tematyki doktoratu przedstawiono tylko w jednej publikacji (czasopismo Przemysł Chemiczny). W dorobku Doktorantka posiada zgłoszenie patentowe z 2019r., w którym jest współtwórczynią. Sumarycznie mgr inż. Marlena Roguszevska jest współautorką w siedmiu publikacjach z listy JCR.

Brała udział w realizacji pięciu projektów naukowych - w czterech była wykonawcą, a w jednym „MatChemFiz” prowadziła zajęcia warsztatowe dla młodzieży (styczeń 2021). Pięciokrotnie brała udział w konferencjach naukowych, które odbyły się w Polsce i zagranicą (było to w r. 2018 i 2019). Jedna z jej prac została nagrodzona w konkursie „Vouchery na polimery” Cytowalność prac wg. bazy SCOPUS wynosi 18.

Stwierdzam, że przyjęty w pracy cel, został osiągnięty i potwierdzony uzyskanymi wynikami. Doktorantka przeprowadziła wartościowe badania i dokonała przekonujących analiz z wykorzystaniem dobrze dobranych technik badawczych  $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR, FTIR. Uzyskała wyniki o znaczeniu poznawczym, które w mojej ocenie, powinny posiadać potencjał aplikacyjny. Znaczącym rezultatem jej badań było skuteczne przeprowadzenie optymalizacji składu chemicznego i warunków reakcji czego efektem było wyprowadzenie na drodze analizy wyników pojedynczych formułacji do założonych zastosowań (system klejowy; system powłokowy)

**Reasumując, przedstawiona do oceny rozprawa doktorska, spełnia aktualne wymagania merytoryczne i formalne Ustawy o Stopniach i Tytule Naukowym, w związku z czym wnioskuję do Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne Politechniki Warszawskiej o dopuszczenie mgr inż. Marleny Roguszevskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.**

Jednocześnie biorąc pod uwagę szeroki zakres wykonanych eksperymentów i osiągnięte wyniki badań chciałbym wyróżnić pracę za konsekwencję w metodyce, wielokrotne, ale w sposób przemyślany przeprowadzone optymalizacje oraz za wytworzenie z sukcesem próbek produktów finalnych o założonych w pracy właściwościach. Doktorantka dowiodła potencjału poli(węglano-uretanów) jako składników powłok i klejów, co należy szczególnie podkreślić.

Kierownik Katedry Technologii Polimerów  
  
prof. dr hab. inż. Janusz Datta  
WYDZIAŁ CHEMICZNY  
POLITECHNIKA GDAŃSKA  
ul. G. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk  
(2)