



Zachodniopomorski  
Uniwersytet Technologiczny  
w Szczecinie

Wydział Inżynierii Mechanicznej i Mechatroniki

dr hab. inż. Elżbieta Piesowicz, prof.ZUT.

Szczecin, 10.07.2021r

e-mail: [Elzbieta.Piesowicz@zut.edu.pl](mailto:Elzbieta.Piesowicz@zut.edu.pl)

OCENA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Kamili Mizery

pt.

**Elastomery uretanowe otrzymywane z zastosowaniem polioli z surowców odnawialnych**

wykonanej pod kierunkiem prof. dr hab. inż. Joanny Ryszkowskiej na Wydziale Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej

Recenzja wykonana na podstawie pisma Przewodniczącej Rady Naukowej Dyscypliny Inżynieria Materiałowa prof. dr hab. inż. Małgorzaty Lewandowskiej z dnia 19.05.2021r.

Poliuretany są grupą polimerów o najbardziej wszechstronnych właściwościach i bardzo szerokim zastosowaniu. Począwszy od 1937 r., kiedy to Bayer stworzył podstawy technologii PUR ich produkcja nieustannie wzrasta a łatwość i różnorodność metod przetwórstwa sprawia, że stały się jednym z nieodłącznych elementów komfortu życia człowieka. PUR można wytworzyć jako tworzywa piankowe, elastomery, kleje, środki powłokowe, włókna, materiały skóropodobne i inne. Współczesny rozwój materiałów poliuretanowych stanął jednak przed wyzwaniem, ponieważ dwa główne jego surowce- polirole i izocyjaniany są pochodnymi ropy naftowej a te zasoby jak wiadomo są coraz uboższe. W związku z tym od początku bieżącego stulecia rysuje się wyraźna tendencja do coraz szerszego wykorzystania olejów naturalnych, cukrów lub odpadowego dwutlenku

węgla jako surowców do pozyskiwania półproduktów do przemysłowej syntezy poliuretanów. Obecnie najczęściej wytwarzanymi materiałami z zastosowaniem surowców odnawialnych są pianki poliuretanowe. Świadczy o tym również zaangażowanie ośrodka badawczego, w którym Doktorantka realizowała pracę oraz grupy naukowej pod kierunkiem Pani Prof. Joanny Ryszkowskiej.

W tym środowisku zrealizowana została rozprawa doktorska pani mgr. inż. Kamili Mizery.

Praca napisana jest w języku polskim i ma trochę nietypowy układ treści jak dla większości dotychczas spotykanych prac doktorskich. To oczywiście nie jest zabronione, a jeżeli chodzi o układ dysertacji to w zasadzie jest on podobny do tradycyjnego podziału treści na główne rozdziały w tym: przedstawienie celu pracy, opis zagadnień dotyczących elastomerów poliuretanowych, część dotycząca surowców i metod badawczych, wyniki badań i ich dyskusja oraz literatura. Całość podsumowana została bardzo obszernymi i szczegółowymi wnioskami.

Rozprawa oparta jest o wyniki badań zawarte w 6 publikacjach, w których Doktorantka jest głównym wykonawcą i Autorem korespondencyjnym. Publikacje te wymieniam poniżej, w kolejności zaproponowanej przez Autorkę :

- Z I. K.Mizera, J. Ryszkowska, **Thermal properties of polyurethane elastomers from soybean oil-based polyol with a different isocyanate index**, Journal of Elastomers and Plastics 2019, 51 (2), 157-174;
- Z II. K.Mizera, J. Ryszkowska, **Polyurethane elastomers from polyols based on soybean oil with a different molar ratio**, Polymer Degradation and Stability 2016, 132, 21-31
- Z III. K. Mizera, J. Ryszkowska, M. Kurańska, A. Prociak, **Production and characterization of ureaurethaneelastomers with rapeseed based polyol**, Polymer international 2018, 67 (12), 1605-1614
- Z IV. K. Mizera, J. Ryszkowska, M. Kurańska, A. Prociak, **The effect of rapeseed oil-based polyols on the thermal and mechanical properties of ureaurethane elastomers**, Polymer Bulletin 2020, 108, 201-211
- Z V. K. Pietrzak, M. Kirpluks, U. Cabulis, J.Ryszkowska, **Effect of the addition of tall oil-based polyols on the thermal and mechanical properties of ureaurethane elastomers**, Polymer Degradation and Stability 2014, 108, 201-211

Z VI. K. Mizera, M. Kirpluks, U. Cabulis, M. Leszczyńska, M. Półka, J. Ryszkowska,  
**Characterisation of ureaurethane elastomers containing tall oil based  
polyols**, *Industrial Crops and Products* 2018, 113, 98-110.

Chciałabym zwrócić uwagę, że wspomniane publikacje ukazały się w czasopismach o obiegu międzynarodowym, które charakteryzują wysokie wskaźniki oddziaływania tzw. *impact factors IF* i mieszczą się w przedziale od 1.2 do 4.191. To naprawdę bardzo dobre wskaźniki, biorąc pod uwagę zarówno dyscyplinę badawczą jak i dla porównania wartości IF dla cenionych czasopism np. *Polymer Degradation and Stability* (3,386) lub *Industrial Crops and Products* (4,191). Trudno o lepszą rekomendację dla osiągnięć Doktorantki. Doktorantka załączyła do opracowania również oświadczenia z informacją o procentowym udziale w przygotowaniu wyników pracy przez poszczególnych współautorów. Przypomina to układ prezentacji wyników stosowany w autoreferacie przy ubieganiu się o stopień doktora habilitowanego. Analiza danych w tych oświadczeniach upewnia mnie, że Doktorantka odgrywała kluczową rolę w badaniach i w pracach związanych z wytworzeniem elastomerów uretanowych.

Przechodząc do oceny merytorycznej opisu wyników zawartych w obszernym opracowaniu na str.39-78 pracy jak i samych publikacjach sytuacja jest trochę nietypowa, gdyż koncepcja badań, ich innowacyjność, czy postawione tezy zostały już zweryfikowane i pozytywnie ocenione przez grono międzynarodowych ekspertów współpracujących z poszczególnymi wydawnictwami. Dlatego byłoby niezręcznym i nieskromnym komentowanie i prezentowanie własnych opinii czy nawet polemizowanie ze stwierdzeniami Doktorantki. Chciałabym jednak przedstawić kilka wybranych zagadnień, które wydają się ważne i przykuły moją uwagę. Nie są to uwagi krytyczne a jedynie komentarze co do wartości wniesionych w dyscyplinę inżynieria materiałowa przez p. Kamilę Mizere.

Doktorantka jako główny, badawczy cel pracy przyjęła wytworzenie elastomerów uretanowych z dodatkiem polioli roślinnych z olejów: rzepakowego, sojowego i talowego. Podczas prac eksperymentalnych wytypowała odpowiednie substraty, dobrała ich proporcje i opracowała parametry procesu syntezy, co pozwoliło na wytworzenie serii elastomerów uretanowych (PUE1, PUE2, PUE3, PUR1, PUR2, PUR3, PUR4, PUR 1 1, PUR2 1, PUR3 1, PUR4 1), uretanomocznikowych (E 10%RO 80, E 30%RO 80, E 40%RO 80, E 10%RO 110, E 30%RO 110, E 40%RO 110, 80PEA/20MK, 50PEA/50MK, 80PEA/20RO, 50PEA/50RO) oraz

elastomerów uretanowych z poliolem talowym z dietyloaminą lub trietyloaminą jako przedłużaczem łańcucha makrocząsteczki. Wytworzone elastomery różniły się stosunkiem liczby grup izocyjanianowych do liczby grup hydroksylowych, zawartością segmentów sztywnych, masą cząsteczkową oligomeru zastosowanego na segment giętki oraz warunkami syntezy.

Pani Kamila Mizera w swoich badaniach korzystała z nowoczesnych metod badawczych (spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera, różnicowej kalorymetrii skaningowej, dynamiczno-termicznej analizy mechanicznej, analizy termogravimetrycznej i analizy termogravimetrycznej ze spektroskopią w podczerwieni z transformacją Fouriera). Zostały one prawidłowo dostosowane do zagadnień i problemów, jakie musiała rozwiązywać. Wiadomym jest, że zapewne wykorzystanie specjalistycznej aparatury i interpretacja wyników pomiarów nie mogą być przypisane w całości Doktorantce, ponieważ zawsze wymaga to współpracy ze specjalistami, a przede wszystkim z Promotorem, czego wyniki przedstawiono we współautorskich pracach będących podstawą osiągnięcia.

Analizując wyniki prac Doktorantki można zdecydowanie stwierdzić, że udowodniła Ona, iż możliwe jest wykorzystanie polioli z surowców odnawialnych jako substratów do wytworzenia elastomerów uretanowych i uretanomocznikowych, co widać w badaniach FT-IR jako specyficzne położenia i przesunięcia widm dla wiązań charakterystycznych grup uretanowych, mocznikowych czy też oddziaływań międzycząsteczkowych. Autorka prac wykazała, że zmiana polioli, który tworzy segment giętki znacząco wpływa na właściwości termiczne i mechaniczne otrzymanego materiału. Właściwości te są uzależnione od masy cząsteczkowej wykorzystywanego polioli, co ma wpływ na stopień separacji fazowej elastomeru. Wnioski, do których dochodzi Autorka są interesujące i poprawnie sformułowane z naukowego punktu widzenia. Wydaje się również, iż wyniki pracy mogą mieć implikacje praktyczne i zostać wykorzystane przez przemysł, pod warunkiem, że koszt produkcji bio-substratów będzie na poziomie obecnych substratów.

Najważniejsze konkluzje jakie przedstawione zostały w obszernym abstrakcie dysertacji są następujące:

- możliwe jest uzyskanie metodami konwencjonalnej syntezy elastomerów uretanowych-materiałów zawierających polioli z surowców odnawialnych jako substraty do wytworzenia elastomerów uretanowych i uretanomocznikowych;

- nadmiar grup -NCO ( $I_{NCO}=1,05$  i  $I_{NCO}=1,07$ ) prowadzi do wzrostu sztywności segmentów giętkich oraz do ograniczenia ich ruchliwości w fazie miękkiej, a co za tym idzie bardzo dobrej odporności na zużycie ścierne dla materiałów niezależnie od wykorzystanego bio-poliolu;
- zastosowanie polioliu o wysokiej funkcyjności (np. sojowego SO1), rozgałęzionej budowie łańcuchów (np. poliole rzepakowe) i niższej masie cząsteczkowej skutkuje wzrostem wartości temperatury zeszklenia, w porównaniu do elastomerów z niższą funkcyjnością (np. sojowych) czy też elastomeru z poliolem PEA;
- możliwe jest wykorzystanie polioliu talowego (z większym udziałem kwasu kalafoniowego) z DEA lub TEA jako środka przedłużającego łańcuch w celu otrzymania elastomerów uretanomocznikowych o wyższej odporności termicznej w porównaniu do elastomerów z PEA niezależnie od zastosowanego indeksu izocyjanianowego,
- właściwości otrzymanych elastomerów uretanowych i uretanomocznikowych zawierających bio-poliole są bardzo zbliżone lub korzystniejsze do właściwości elastomerów uretanowych opartych na surowcach kopalnych, co świadczy o prawidłowym doborze substratów, ich ilości i parametrów syntezy.

W trakcie czytania tej bardzo interesującej, „naukowej lektury”, natknęłam się na pewne drobne nieścisłości, braki lub niedociągnięcia. Są to przede wszystkim drobne błędy edycyjne, np. na stronie 14 opracowania Autorka pomyliła prawdopodobnie skróty oznaczeń polioliu rzepakowego i polioliu rzepakowego o masie cząsteczkowej 1255 g/mol przypisując to ten sam skrót RO, na stronie 42 podaje informacje, że w tabeli 11 przedstawione zostały właściwości polioliu sojowego SO a nie znajdujemy ich tam. W opracowaniach bardzo często pojawia się również stwierdzenie, że temperatura, wytrzymałość czy inna właściwość „spada”. Jest to raczej potoczne powiedzenie i nie powinno się go używać w pracach naukowych dla określenia obniżenia wartości lub pogorszenia jakiejś właściwości.

Chciałabym dopytać Doktorantkę o przyczynę, dlaczego tylko dla serii elastomerów uretanowych z poliolem rzepakowym przeprowadziła proces wygrzewania elastomerów w dwóch temperaturach 80 i 110 °C a dla pozostałych serii nie?

Szkoda również, że nie ma wyraźnie zaznaczonego aspektu aplikacyjnego dla wytworzonych nowych materiałów elastomerowych, ale jest to zapewne tematyka dalszych prac badawczych Doktorantki i posłuży do kolejnych awansów zawodowych.

Powyższe uwagi nie wpływają w istotny sposób na moją bardzo wysoką i pozytywną ocenę pracy doktorskiej pani mgr inż. Kamili Mizery. Chciałabym również zauważyć, że Doktorantka ma już duży dorobek naukowy, na który składa się min. z 20 współautorskich publikacji (łącznie z sześcioma stanowiącymi podstawę rozprawy- wg WoS), udziału w projektach badawczych oraz konferencjach naukowych. Uzyskane wyniki wskazują, że jest Ona „sprawnym” badaczem, potrafiącym poprawnie dobrać zestaw technik badawczych i metod wytwarzania polimerów, co pozwoliło Jej na wytworzenie serii elastomerów poliuretanowych o skomplikowanej budowie oraz precyzyjne opracowanie ich właściwości. Prace Pani Kamili Mizery i zespołu, w którym pracuje mają istotne znaczenie dla pogłębienia wiedzy w obszarze konwencjonalnych elastomerów uretanowych i elastomerów uretanowych opartych na bio-surowcach. Autorka rozprawy wykazała się szeroką wiedzą specjalistyczną w tym obszarze, potwierdziła też umiejętność samodzielnego sformułowania celu i prowadzenia badań naukowych, opracowania i prezentacji wyników badań doświadczalnych oraz wyciągania właściwych wniosków z przeprowadzonych badań.

Biorąc pod uwagę powyższą ocenę stwierdzam, że rozprawa spełnia zawiązanie wymogi stawiane pracom doktorskim przez „Ustawę o stopniach naukowych i tytule naukowym” i wnoszę o dopuszczenie Pani mgr inż. Kamili Mizery do dalszych etapów przewodu doktorskiego, w tym publicznej obrony rozprawy doktorskiej.

*Ryszard Elbiński*