

Kraków 10.09.2021 r.

Prof. dr hab. inż. Dariusz Bogdał
Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej
Politechnika Krakowska
ul. Warszawska 24
31-155 Kraków

**Recenzja rozprawy doktorskiej
mgr inż. Kamili Mizery**

Temat rozprawy: *Elastomery uretanowe otrzymywane z zastosowaniem polioli z surowców odnawialnych*

Promotor pracy: Prof. dr hab. inż. Joanna Ryszkowska

Tworzywa poliuretanowe wytwarzane są jako piankowe, termoplasty, elastomery, kleje, środki powłokowe, włókna i in., z których pianki poliuretanowe pod względem skali produkcji należą do najpowszechniej stosowanych materiałów poliuretanowych. Produkcja tworzyw poliuretanowych wyniosła 25 mln ton w 2020 r., co stanowi około 8% w światowej produkcji tworzyw sztucznych według raportu *PlasticsEurope 2019*. W kolejnych latach przewidywany jest dalszy kilku procentowy roczny wzrost produkcji materiałów poliuretanowych. Z kolei dynamiczny rozwój rynku meblarskiego w Polsce, powoduje, że Polska jest największym producentem pianek poliuretanowych w Europie.

Właściwości poliuretanów można zmieniać w bardzo szerokim zakresie dobierając skład surowcowy, wzajemny stosunek surowców i warunki otrzymywania. W ostatnich latach obserwuje się duże zainteresowanie zastosowaniem odnawialnych surowców do produkcji różnych materiałów poliuretanowych w celu ograniczenia zużycia paliw kopalnych i energii, stąd recenzowana rozprawa doktorska wpisuje się w nurt poszukiwania nowych materiałów i metod ich zastosowania w produkcji tworzyw sztucznych.

Celem pracy było wykorzystanie substratów pochodzących z surowców odnawialnych, które mogłyby stanowić alternatywę dla tradycyjnie stosowanych polioli z surowców petrochemicznych do otrzymywania elastomerów poliuretanowych. Plan pracy obejmował wytypowanie substratów i dobór ich stosunków, opracowanie metody syntezy i określenie zależności pomiędzy rodzajem zastosowanych surowców i warunkami syntezy, a strukturą i właściwościami przygotowanych elastomerów.

Podstawę rozprawy doktorskiej stanowi sześć publikacji, w których przedstawiono wyniki powyżej zaplanowanych badań. Udział Doktorantki w przygotowaniu publikacji wynosi 60-70%, a oświadczenia współautorów o zakresie ich udziałów w publikacjach zostały zamieszczone na końcu pracy. Pierwsze dwa artykuły opublikowane w czasopiśmie *Journal*



of Elastomers and Plastics (IF₂₀₂₀ = 1,83) i Polymer Degradation and Stability (IF₂₀₂₀ = 5,03), obejmowały badania nad wykorzystaniem polioli przygotowanych z oleju sojowego (SO) do otrzymywani elastomerów poliuretanowych. Celem było określenie wpływu zastosowanego polioliu na właściwości termiczne badanych elastomerów oraz wpływu masy molowej polioli na właściwości mechaniczne elastomerów różniących się zawartością segmentów sztywnych. Kolejne dwa artykuły przedstawione w Polymer International (IF₂₀₂₀ = 2,99) i Polymer Bulletin (IF₂₀₂₀ = 2,87) dotyczyły oceny wpływu polioli otrzymanych z oleju rzepakowego (RO) na właściwości termiczne i mechaniczne elastomerów mocznikowo-uretanowych (EPU) oraz porównanie ich właściwości z elastomerami otrzymanymi z liniowych poliestroli pochodzenia petrochemicznego. W następnych dwóch artykułach, które ukazały się w czasopismach Polymer Degradation and Stability (IF₂₀₂₀ = 5,03) i Industrial Crops and Products (IF₂₀₂₀ = 5,64) przedstawiono wyniki badań nad otrzymywaniem elastomerów mocznikowo-uretanowych (EPUU) o różnym indeksie izocyjanowym (INCO) z udziałem oleju talowego (TO) oraz określeniem wpływu oleju talowego na ich właściwości termiczne i mechaniczne elastomerów. W końcowym etapie zaproponowano jednoetapową metodę otrzymywania elastomerów mocznikowo-uretanowych oraz dokonano analizę możliwości ich zastosowania przemysłowego. Podsumowując tę część recenzji należy podkreślić, że przedstawiono do oceny artykuły ułożone są logiczną całość i obejmują charakterystykę substratów otrzymywanych z surowców pochodzenia naturalnego, syntezę biopolioli, określenie wpływu warunków syntezy na właściwości termiczne i mechaniczne.

Ponieważ zaprezentowane wyniki badań zostały wcześniej poddane krytycznej ocenie recenzentów w czasopismach, w niniejszej recenzji ograniczę się tylko do krótkiego omówienia przeprowadzonych badań i ich wyników.

Doktorantka w pierwszym etapie badań dokonała oceny wpływu indeksu izocyjanowego na właściwości elastomerów poliuretanowych otrzymywanych metodą dwuetapową z wykorzystaniem polioli pochodzących z oleju sojowego otrzymywano. Indeks izocyjanowy zmieniany był w zakresie od 0,9 do 1,05, co powodowało wzrost indeksu wiązań wodorowych z 0,25 do 0,55 i prowadziło do wzrostu udziału segmentów sztywnych z 26,8 do 29,5% w strukturze elastomerów. W rezultacie stwierdzono, że nadmiar grup izocyjanowych $I_{NCO} = 1,05$ powodował zwiększenie stabilności termicznej, poprawę właściwości mechanicznych i bardzo dobrą odporność na ścieranie elastomerów w porównaniu do elastomerów otrzymywanych z mniejszą zawartością grup izocyjanowych,



stąd w kolejnych etapach badań Doktorantka wykorzystywał receptury, dla których indeks izocyjanowy wynosił 1,05.

W drugim etapie badań określono podjęto próbę określenia wpływu zawartości segmentów sztywnych na właściwości elastomerów. Stosując dwa polioli otrzymane z oleju sojowego, których masy cząsteczkow i funkcjonalność wynosiły odpowiednio 1445 i 1700 g/mol oraz 3,34 i 1,70. Udział segmentów sztywnych w otrzymanych elastomerach poliuretanowych zmieniał się w zakresie 24,5 do 37,7%. Stwierdzono na tym etapie, że zastosowanie polioli o mniejszej masie cząsteczkowej i większej funkcjonalności prowadzi do zwiększenia stopnia usieciowania elastomerów, co potwierdza zwiększenie temperatury zeszklenia materiałów. Ponadto gęstość usieciowana elastomerów wzrasta wraz ze wzrostem zawartości segmentów sztywnych, co powoduje wzrost twardości i odporności na ścieranie. Wykazano, że wytrzymałość na rozciąganie rośnie i wydłużenie przy zerwaniu maleje wraz ze wzrostem zawartości segmentów sztywnych.

Wykorzystując do badań polioli otrzymywane z oleju rzepakowego, Doktorantka ponownie dokonała oceny wpływu indeksu izocyjanowego na właściwości termiczne i mechaniczne elastomerów mocznikowo-uretanowych otrzymywanych metodą dwuetapową. Stwierdzono, że w przypadku zastosowania 30% polioli rzepakowego najbardziej optymalny jest nadmiar grup izocyjanowych $I_{NCO} = 1,07$, co prowadziło do wzrostu wytrzymałości na rozciąganie oraz odporności na ścieranie w tej grupie elastomerów. Natomiast zastąpienie polioli pochodzenia petrochemicznego polioli z oleju rzepakowego w zakresie od 10 do 50% powoduje zwiększenie odporności termicznej elastomerów oraz spadek stopnia separacji fazowej. Jednak z przeprowadzonych badań wynika, że wprowadzenie polioli rzepakowego nie ma jednoznacznego wpływu na właściwości elastomerów mocznikowo-uretanowych i zależy od udziału polioli rzepakowego w strukturze elastomerów, stopnia jego rozgałęzienia i funkcjonalności polioli oraz warunków syntezy.

W części badań poświęconej wykorzystaniem polioli talowego jako przedłużacza łańcuchów elastomerów mocznikowo-uretanowych stosowano receptury o indeksie izocyjanowym $I_{NCO} = 1,05$ oraz 1,18 oraz trzy rodzaje polioli talowych z różną zawartością kwasu kalafoniowego zmieniającą się od 1,8 do 20%. Otrzymane elastomery zawierały 17,9 do 23,1% segmentów sztywnych, których ilość zwiększała się ze wzrostem udziału kwasu kalafoniowego w polioli talowym. Stwierdzono, że zmiana zawartości kwasu kalafoniowego powodowała wzrost udziału fazy krystalicznej w elastomerach otrzymywanych z receptur o indeksie izocyjanowym $I_{NCO} = 1,05$, natomiast dla receptur o indeksie izocyjanowym $I_{NCO} = 1,18$ krystalizacja była utrudniona, co Doktorantka tłumaczy wytworzeniem większej ilości wiązań



biuretowych. Ponadto zaobserwowano, że wzrost zawartości kwasu kalafoniowego w polioliach prowadzi do wzrostu temperatury rozpoczęcia degradacji elastomerów dla wszystkich receptur charakteryzujących się różnym indeksem izocyjanowym. Stwierdzono, polioli z oleju talowego zastosowany jako środek wydłużający łańcuch sprzyja podwyższeniu odporności termicznej, jak i właściwości wytrzymałościowych wytworzonych elastomerów, a szczególnie istotne jest podwyższenie odporności na działanie płomienia.

Podsumowując uważam, że badania przeprowadzono na bardzo wysokim poziomie. Doktorantka wykazała, że można przyjemniej częściowo zastąpić polioli z surowców petrochemicznych polioliami otrzymywanymi z surowców odnawialnych. Stosując biopolioli można uzyskać elastomery o pożądanych właściwościach, które są wymagane dla planowego produktu końcowego. Modyfikacja właściwości elastomerów w tak szerokim zakresie możliwa jest dzięki projektowaniu budowy chemicznej polioli tj. długości łańcuchów bocznych, stopnia rozgałęzienia i funkcjonalności, wykorzystaniu różnych stosunków molowych substratów i doborowi warunków syntezy.

Ponadto za bardzo dobrą stronę pracy należy uznać różnorodność zastosowanych metod pomiarowych wykorzystywanych przez Doktorantkę w celu późniejszego potwierdzenia struktury i charakterystyki właściwości uzyskanych materiałów. W badaniach właściwości mechaniczne elastomerów charakteryzowano za pomocą dynamicznej mechanicznej analizy termicznej (DMTA) oraz statycznej próby rozciągania. Budowę chemiczną i stopień separacji fazowej materiałów określano na podstawie badań spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR). Właściwości termiczne badano metodami analizy termograwimetrycznej (TGA) i skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC). Przeprowadzono również badania twardości i odporności na ścieranie elastomerów. Należy podkreślić, że we wszystkich przypadkach Doktorantka biegle interpretuje uzyskane wyniki za pomocą wyżej wymienionych metod i technik.

Przedstawione w pracy publikacje nie wyczerpują całkowicie aktywności naukowej Doktorantki, bowiem jest ona współautorem 15 innych artykułów opublikowanych w czasopiśmie znajdujących się na liście Journal Citation Reports (JCR), 4 artykułów w czasopiśmie spoza listy JCR. Była kierownikiem oraz wykonawcą w szeregu projektach krajowych - NCBiR, a także międzynarodowych - ERA.NET. W 2014 roku odbyła tygodniowy staż naukowy w Latvian State Institute of Wood Chemistry (Litwa).



Stwierdzam, że prezentowana dysertacja spełnia wymagania Ustawy „Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce” z dnia 20 lipca 2018 r. i wnoszę o jej przyjęcie przez Radę Naukowej Dyscypliny Inżynieria Materiałowa na Wydziale Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej i dopuszczenie Pani mgr inż. Kamili Mizery do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Biorąc pod uwagę nakład pracy, poziom prezentowanych badań, a przede wszystkim istotny wkład w badania nad otrzymywaniem innowacyjnych materiałów polimerowych zwracam się do Rady Naukowej Dyscypliny z wnioskiem o wyróżnienie.

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'D. Mizery', written in a cursive style.