



Prof. dr hab. inż. Paweł Chmielarz  
Kierownik Katedry Chemii Fizycznej  
e-mail: p\_chmiel@prz.edu.pl

Rzeszów, 27.11.2023 r.

### Recenzja

pracy doktorskiej Pana mgr inż. Dominika Wołosza  
pt. „Badania nad syntezą i właściwościami poliuretanów bezizocyjanianowych”

Niniejsza recenzja została przygotowana w odpowiedzi na pismo prof. dr hab. inż. Tomasza Sosnowskiego, Przewodniczącego Rady Naukowej Dyscypliny Inżynieria Chemiczna Politechniki Warszawskiej z dnia 29 września 2023 roku, informujące o tym, że Rada Naukowa Dyscypliny Inżynieria Chemiczna powołała mnie na recenzenta w tym postępowaniu. Podstawę formalną wykonania wspomnianego opracowania stanowi również umowa z Politechniką Warszawską. Recenzję oparto na przekazanych mi materiałach, czyli zawartości pracy doktorskiej obejmującej m. in. opracowanie Doktoranta wraz z załączonymi 6 publikacjami.

### Informacje dotyczące pracy doktorskiej i dorobku naukowego

Przedłożona do recenzji rozprawa doktorska została zrealizowana w Katedrze Chemii i Technologii Polimerów na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej pod kierunkiem Promotora: prof. dr hab. inż. Pawła Parzuchowskiego oraz Promotora pomocniczego: dr inż. Magdaleny Mazurek-Budzyńskiej. Podstawową część rozprawy obejmuje monotematyczny cykl artykułów naukowych stanowiących osiągnięcie naukowe, wymienionych w dysertacji i opatrzonych wspólnym tytułem. Wykaz ten uzupełnia blisko 30 stron wprowadzenia w tematykę badawczą bezizocyjanianowych poliuretanów, 50 stron merytorycznego opisu



problematyki poruszanej w publikacjach wraz z wnioskami i bibliografią obejmującą 214 pozycji literaturowych, a także krótkie streszczenie pracy w języku polskim i angielskim.

W dysertacji zawarty jest również wykaz osiągnięć naukowych Doktoranta (rozdział *Życiorys naukowy*), w tym zestawienie odbytych staży naukowych, przyznanych stypendiów, wykaz zrealizowanych grantów badawczych oraz publikacji, zestawienie danych bibliometrycznych obejmujących wartość wskaźnika *Impact Factor* (IF) kolejnych publikacji, a także opis aktywności popularyzującej naukę. Listę dorobku obejmuje również spis wystąpień konferencyjnych w formie komunikatu ustnego i prezentacji posterowych. Na uwagę zasługuje będący na bardzo dobrym poziomie sumaryczny dorobek naukowy Doktoranta, który składa się z 12 opublikowanych prac ujętych w bazie *Journal Citation Reports* (JCR) o sumarycznej wartości IF równej 58,2. Wspomniane prace były cytowane 32 razy (bez autocytowań) według bazy Web of Science. Podkreślenia wymaga także fakt odbycia przez Pana mgr inż. Dominika Wołosza staży naukowych w zagranicznych jednostkach naukowych (Instytut Charles Gerhardt, Montpellier, Francja oraz Fraunhofer Institute for Chemical Technology, Pfinztal, Niemcy) oraz uzyskanie stypendium Fundacji na rzecz Nauki Polskiej w ramach programu Start w 2023 roku.

W ocenie osiągnięć Kandydata należy spojrzeć również na aktywność w zdobywaniu funduszy na badania naukowe. Mgr inż. Dominik Wołosz opracował dwa projekty badawcze (Narodowej Agencji Wymiany Akademickiej – Ster i Politechniki Warszawskiej – Young PW), w których pełni funkcję kierownika, co wskazuje na umiejętność w zakresie zdobywania finansowania dla realizacji badań. Doktorant był również wykonawcą w kolejnych siedmiu projektach badawczych finansowanych z różnych źródeł, w tym Ministerstwa Edukacji i Nauki – Inkubator Innowacyjności 4.0, Narodowego Centrum Badań i Rozwoju, Narodowej Agencji Wymiany Akademickiej oraz Narodowego Centrum Nauki – dwukrotnie Opus.

Dalej w dysertacji zamieszczone są kopie 6 publikacji (prace nr P1–P6) stanowiących rozprawę doktorską wraz z oświadczeniami współautorów.





Podsumowując, uważam, że prace w zakresie działalności naukowej są w pełni satysfakcjonujące, tym samym potwierdzając zasadność do nadania Panu mgr inż. Dominikowi Wołoszowi stopnia naukowego doktora nauk inżynieryjno-technicznych w dyscyplinie inżynieria chemiczna.

### Praca doktorska – wymogi formalne

Praca doktorska Pana mgr inż. Dominika Wołosza obejmuje artykuły naukowe uzupełnione autorskim opracowaniem. Wspomniane artykuły były opublikowane w bardzo dobrych czasopismach zagranicznych (*ACS Sustainable Chemistry & Engineering, Macromolecules, European Polymer Journal, Polymer, Progress in Organic Coatings* i *International Journal of Molecular Sciences*). W tym miejscu warto zaznaczyć, iż większość z wymienionych czasopism to absolutna czołówka w dziedzinie chemii polimerów, w tym zagadnień dotyczących poliuretanów. Sumaryczny współczynnik oddziaływania (IF) wymienionych czasopism, w których zostały opublikowane prace wynosi 35,8 (według Web of Science), przy czym średnia wartość IF monotematycznych publikacji jest równa 6.

Z analizy zapisów zamieszczonych w artykułach (sekcja „Author Contributions”) oraz oświadczeniach współautorów wynika, że wkład Doktoranta wraz z Promotorem w powstanie prac był wiodący i polegał na opracowaniu koncepcji i metodologii badań, ich przeprowadzeniu wraz z analizą oraz opracowaniem uzyskanych wyników w formie publikacji, co jest kluczowe przy ocenie wpływu pracy Pana mgr inż. Dominika Wołosza na rozwój dyscypliny naukowej oraz umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej.

Przytoczone informacje świadczą o bardzo wysokim, a wręcz imponującym poziomie merytorycznym prezentowanych wyników prac naukowych zaprezentowanych w formie dysertacji, stanowiących podstawę postępowania o nadanie stopnia naukowego doktora nauk inżynieryjno-technicznych oraz są potwierdzeniem jakości prowadzonych badań. Podsumowując, nie mam

wątpliwości, iż wymogi ustawowe i zwyczajowe przyjęte dla tej formy prezentacji rozprawy doktorskiej zostały w pełni spełnione.

## **Praca doktorska – ocena merytoryczna**

### *Aktualność tematyki badawczej*

Recenzowana praca doktorska dotyczy syntezy i charakterystyki bezizocyjanianowych poliuretanów. W części literaturowej dysertacji Doktorant podkreślił, iż wymagania stawiane obecnie materiałom poliuretanowym są coraz bardziej restrykcyjne, ze względu na trudności pojawiające się podczas otrzymywania produktów o pożądanym właściwościach fizykochemicznych, biologicznych oraz mechanicznych. Klasyczne metody syntezy poliuretanów polegają na reakcjach poliaddycji stopniowej oligodiolu (oligoestrodiodu, oligoeterodiodu lub oligowęglanodiodu), diizocyjanianu oraz przedłużacza łańcucha (małocząsteczkowego  $\alpha,\omega$ -diolu lub  $\alpha,\omega$ -diaminy). W tym kontekście – ze względu na toksyczność diizocyjanianów – kluczowe wydają się alternatywne metody syntezy tego rodzaju materiałów, ograniczające stosowanie diizocyjanianów (oraz fosgeny), a prowadzące do otrzymania tzw. bezizocyjanianowych poliuretanów.

Autor rozprawy przedstawił nową strategię syntezy bezizocyjanianowych poli(węglano-uretanów) w oparciu o proces polikondensacji (transuretanizacji) oraz bezizocyjanianowych hydrofobowo modyfikowanych etoksyloowanych poli(hydroksy-uretanów) z wykorzystaniem poliaddycji stopniowej i reaktywnego wytlaczania, kierując się zasadami zrównoważonego rozwoju. W tym kontekście kluczowe było pośrednie zagospodarowanie surowca odnawialnego – dwutlenku węgla – jak również wykorzystanie możliwie jak największej liczby i ilości bio-monomerów, oraz ograniczenie stosowania lotnych rozpuszczalników organicznych. W tym celu szczegółowo opisał przyjęte koncepcje ich otrzymywania, a następnie przedstawił kompleksową charakterystykę fizykochemiczną.





Ważnym etapem realizacji pracy doktorskiej była charakterystyka opracowanych wodnych roztworów etoksyloowanych poli(hydroksy-uretanów) celem weryfikacji możliwości ich zastosowania jako zagęszczaczy asocjacyjnych.

Nie ulega wątpliwości, iż otrzymane przez Doktoranta materiały poliuretanowe (a scharakteryzowane w pracach nr P1–P6) oferują możliwość ich dalszej modyfikacji w wyniku procesu wprowadzania grup funkcyjnych, których obecność może być wykorzystywana do polimeryzacji i konstruowania bardziej skomplikowanych i dobrze zdefiniowanych struktur polimerowych z wykorzystaniem chociażby wybranych metod polimeryzacji rodnikowej z odwracalną dezaktywacją (RDRP, ang. Reversible-Deactivation Radical Polymerization). W tych badaniach niemal od samego początku uczestniczą pod kierownictwem prof. dr hab. inż. Pawła Parzuchowskiego, pracownicy Katedry Chemii i Technologii Polimerów Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej. Obecnie jest to główny ośrodek naukowy w Polsce rozwijający tą tematykę badawczą.

Reasumując, uważam, że podjęcie pracy w tak nowatorskiej dziedzinie wiedzy, jaką jest synteza i analiza właściwości bezizocyjanianowych poliuretanów spełnia kryteria, jakim powinna odpowiadać współczesna praca doktorska. W tym miejscu należy podkreślić, iż oceniana dysertacja wpisuje się w trend nieustannych prac badawczych podejmowanych w wielu światowych ośrodkach, w tym także w zespole warszawskim nad opracowaniem technologii otrzymywania nowych nanomateriałów do zastosowań w obszarze technologii tworzyw sztucznych. W tym kontekście zapotrzebowanie na przyjazne środowisko oraz charakteryzujące się korzystnymi właściwościami użytkowymi nanomateriały są przyczynkiem do ciągłego rozwoju badań nad opracowaniem nowych i efektywnych technik ich otrzymywania, które umożliwiają w szerokim zakresie kontrolę właściwości fizykochemicznych i biologicznych produktów końcowych.





### *Zakres pracy i fachowość Doktoranta w doborze i interpretacji metod badawczych*

W pierwszej części pracy mgr inż. Dominik Wołosz opisał opracowaną metodę otrzymywania nowych bezizocyjanianowych poli(węglano-uretanów), polegającą na polikondensacji prekursora segmentów sztywnych (pochodnej bis(metylo karbaminianu) / bis(2-hydroksyetylo karbaminianu)) z prekursorem segmentów elastycznych (oligowęglanodiolem). Za sprawą odpowiedniej modyfikacji struktury prekursora segmentów sztywnych, otrzymano polimery na bazie alifatycznych, alifatyczno-alicyklicznych i alifatyczno-aromatycznych termoplastycznych bezizocyjanianowych poli(węglano-uretanów), wykazujące porównywalne właściwości mechaniczne i termiczne do komercyjnie dostępnych poli(węglano-uretanów) uzyskiwanych z udziałem diizocyjanianów. W niniejszej rozprawie doktorskiej przedstawiono także rozważania dotyczące wpływu długości łańcuchów hydroksyalkilowych (C2–C10) w strukturze prekursora segmentów sztywnych oraz w bezizocyjanianowych poli(węglano-uretanach) na przebieg reakcji ubocznych prowadzących do powstania ugrupowań mocznikowych. W tej części autoreferatu sporo uwagi Autor poświęcił alifatyczno-aromatycznym bezizocyjanianowym poli(węglano-uretanom), stanowiącym ważną alternatywę dla jednych z najpowszechniej otrzymywanych przemysłowo poliuretanów z udziałem diizocyjanianu 4,4'-difenylometanu, a także zaprezentował unikalne poli(węglano-uretany) pozyskiwane z wykorzystaniem bio-diaminy tłuszczowej (Priamine 1075).

W dalszej części dysertacji Doktorant zaprezentował nową klasę wodorozcieńczalnych zagęszczaczy asocjacyjnych otrzymanych w oparciu o struktury poli(hydroksy-uretanów). Wspomniane bezizocyjanianowe etoksylované poli(hydroksy-uretany) uzyskano na drodze poliaddycji stopniowej bis(cyklicznego węglanu) i  $\alpha,\omega$ -diaminy za pomocą reaktywnego wytlaczania, dzięki czemu rozwiązano problemy związane z przegrzaniem i mieszaniem lepkiego stopu poliuretanowego, oraz z powolną kinetyką aminolizy pięciocłonowych cyklicznych węglanów. Unikalna architektura opracowanych związków wielkocząsteczkowych miała zasadniczy wpływ na ich właściwości reologiczne w roztworze wodnym.



W przeciwieństwie do znanych zagęszczaczy asocjacyjnych, związki te zawierały grupy hydroksylowe w łańcuchach bocznych, co otworzyło nowy obszar badań w kierunku ich funkcjonalizacji i dopasowania właściwości reologicznych.

Podsumowując, mgr inż. Dominik Wołosz wykazał się sprawnością w prowadzeniu syntez nowej generacji poliuretanów, interpretacji wyników dotyczących ich właściwości fizykochemicznych, a także możliwości otrzymywania z ich udziałem wodorozcieńczalnych zagęszczaczy asocjacyjnych. Zakres prac badawczych, jakie wykonał i opisał w swojej rozprawie, spełnia wymagania stawiane wobec Kandydatów do stopnia naukowego doktora nauk inżynieryjno-technicznych.

### *Sposób zredagowania rozprawy*

Przedstawiona do oceny rozprawa doktorska została zredagowana starannie, znalazłem jedynie nieliczne uchybienia językowe oraz interpunkcyjne. Układ pracy jest typowy, a jednocześnie poprawny dla prac doktorskich prezentowanych w formie przewodnika po publikacjach. W tym miejscu warto podkreślić, iż Autor precyzyjnie wskazał w dysertacji która z prac jest przedmiotem opisu danego rozdziału rozprawy, co w moim odczuciu znacznie ułatwia charakterystykę rozwoju badań Doktoranta.

### *Uwagi krytyczne i pytania*

W związku z ocenianą dysertacją poniżej zamieszczam następujące uwagi i pytania do Doktoranta:

- W recenzowanej pracy doktorskiej trudno znaleźć słabe punkty, co niewątpliwie potwierdza wysoką jakość zrealizowanych przez Kandydata prac badawczych, niemniej jednak w tym miejscu warto przytoczyć słowo komentarza odnośnie możliwości zastosowania opracowanych materiałów poliuretanowych w polimeryzacji rodnikowej z przeniesieniem atomu (ATRP,





ang. Atom Transfer Radical Polymerization). Autor sam stwierdza, iż w przeciwieństwie do znanych zagęszczaczy asocjacyjnych, otrzymane bezizocyjanianowe hydrofobowo modyfikowane etoksylowane poli(hydroksy-uretany) zawierają grupy hydroksylowe w łańcuchach bocznych, co otwiera nowy obszar badań w kierunku ich funkcjonalizacji i dopasowania właściwości reologicznych. Warto nadmienić, iż wspomniane grupy hydroksylowe stanowią punkt wyjścia do rozważań związanych z metodami ATRP.

- W rozdziałach pt. *Wprowadzenie* i *Przewodnik po publikacjach* Doktorant stwierdza, iż zaproponowana koncepcja syntezy bezizocyjanianowych poliuretanów jest obiecującym sposobem do wytwarzania materiałów polimerowych ze względu na korzyści środowiskowe, ekonomiczne oraz produkcyjne bezpośrednio wynikające z niskiego zużycia energii i ograniczenia stosowania lotnych rozpuszczalników organicznych. W związku z powyższym w toku dalszych rozważań powinny pojawić się dodatkowe informacje dotyczące m. in. toksyczności wszystkich reagentów stosowanych w opracowanej metodologii. Szczególnie interesujące byłoby przedstawienie opisu wpływu przytoczonej metody na środowisko, poprzez wyznaczenie dla wybranych układów czynnika środowiskowego w postaci tzw. współczynnika E-factor, zdefiniowanego jako stosunek masy odpadów do 1 kg produktu.
- Podane przykłady syntezy związków wielkocząsteczkowych są dobrze dobrane i opisane. Niemniej jednak zdecydowanie sugerowałbym rozważenie dodania krytycznej dyskusji na temat zakresu i ograniczeń stosowalności opisanych w dysertacji związków, tj. ich selektywności, zakresu różnych monomerów tolerowanych przez dany system, czy optymalnej temperatury poliaddycji.
- W kontekście powyższych uwag warto również aby Doktorant mógł szczegółowo skomentować możliwość recyklingu i ponownego zastosowania zaproponowanych systemów oraz wyjaśnić która z wybranych kompozycji





jest najbardziej obiecująca w ujęciu chociażby wpływu na środowisko (czynnik środowiskowy).

- Pewien niedosyt pozostawia brak gruntownego przeanalizowania mechanizmów poszczególnych reakcji. W tym miejscu celowe byłoby przedstawienie szczegółowych propozycji mechanizmów reakcji składowych, wraz ze wskazaniem reakcji ubocznych oraz głównych czynników, które mają wpływ na zmniejszanie ich udziału.
- Z lektury dysertacji wynika, iż strukturę uzyskanych poliuretanów potwierdzono technikami spektroskopowymi ( $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR oraz FT-IR). W tym przypadku do rozważenia pozostawiam uzupełniającą analizę ich struktury z wykorzystaniem chociażby *spektrometrii mas jonów wtórnych* z analizatorem czasu przelotu jonów (ToF-SIMS).
- Otrzymane przez siebie poliuretany Kandydat analizował, wykorzystując technikę analizy termicznej (DSC). Do rozważenia pozostawiam, czy analiza DSC z modulacją temperatury nie pozwoliłaby w odpowiednio dobranych warunkach pomiarowych wykazać istnienie subtelnych efektów związanych z charakterystycznymi przemianami, które powinny zachodzić dla poszczególnych związków?
- W pracy doktorskiej wskazano jeden główny kierunek zastosowań otrzymanych materiałów poliuretanowych, mianowicie jako wodorozcieńczalne zagęszczacze asocjacyjne. Jednak jak Autor ocenia możliwość realnego wdrożenia efektu realizacji prac badawczych? Czy prace te są już na etapie zaawansowanych prac badawczo-rozwojowych, czy może jest to etap prac przedwdrożeniowych, a jeśli tak to jakie jest zainteresowanie potencjalnych odbiorców tego typu rozwiązania? Czy będzie to wdrożenie efektów realizacji wspomnianych prac w działalności konkretnego przedsiębiorstwa, czy może przewidywane jest udzielenie licencji? Jakie są ceny produktów konkurencyjnych, a w tym kontekście zasadność wdrożenia oferowanego rozwiązania?



- Ponadto jak Doktorant ocenia możliwości i warunki syntezy w większej skali związków wielkocząsteczkowych z udziałem opracowanej metodologii o potencjalnym zastosowaniu?

Wszystkie wymienione uwagi dyskusyjne nie mają wpływu na pozytywną ocenę całej pracy, w której poprawnie zaplanowane i przeprowadzone badania doprowadziły do zrealizowania postawionego na początku celu pracy – opracowania nowych metod syntezy materiałów poliuretanowych, eliminujących stosowanie diizocyjanianów. Uważam, iż ich wyjaśnienie może być przydatne w przygotowaniu kolejnych artykułów naukowych obejmujących niezwykle interesujący obszar tematyczny dysertacji.

## Podsumowanie

Stwierdzam, że oceniana dysertacja Pana mgr inż. Dominika Wołosza zawiera szereg elementów nowości naukowej i stanowi istotny wkład w rozwój dziedziny nauk inżynieryjno-technicznych. Recenzowana praca doktorska stanowi ponadto opis niezwykle ważnego osiągnięcia naukowego, a zatem spełnia wymogi formalne zawarte w obowiązujących przepisach ustawowych. Autor rozprawy zrealizował założone cele pracy, tzn. przeprowadził syntezę i analizę właściwości fizykochemicznych bezizocyjanianowych poliuretanów. Kandydat wykonał przy tym szeroki zakres badań stosując i modyfikując znane techniki badawcze. Zarówno zaplanowanie eksperymentów, ich realizacja, jak i forma przedstawienia wyników wraz z ich analizą, świadczą o dojrzałości naukowej Doktoranta oraz wskazują na przygotowanie do samodzielnego prowadzenia prac naukowo-badawczych w dyscyplinie wiodącej – inżynierii chemicznej.

W związku z powyższym stwierdzam, że oceniana rozprawa doktorska spełnia warunki określone w ustawie z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (tekst jednolity w Dz. U. 2017 poz. 1789 wraz z późniejszymi zmianami), formułuję więc wniosek do Rady





Naukowej Dyscypliny Inżynieria Chemiczna Politechniki Warszawskiej o przyjęcie pracy doktorskiej i dopuszczenie Pana mgr inż. Dominika Wołosza do dalszych etapów postępowania w przewodzie doktorskim.

Dodatkowo mając na uwadze niezwykle imponujący – jak na oceniany przedział czasowy realizacji pracy doktorskiej – zakres wykonanych badań, wagę otrzymanych wyników scharakteryzowanych w artykułach opublikowanych w czasopismach naukowych o bardzo wysokim współczynniku IF, z całym przekonaniem wnioskuję o wyróżnienie ocenianej rozprawy doktorskiej zgodnie z kryteriami wyróżniania prac doktorskich na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej.

*Paweł Chmielarz*

Prof. dr hab. inż. Paweł Chmielarz

