

dr hab. inż. Elżbieta Piesowicz, prof. ZUT
Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny
w Szczecinie

RECENZJA
rozprawy doktorskiej mgr inż. Moniki Auguścik-Królikowskiej
pt. „Lepkosprężyste pianki poliuretanowe z napelniającymi roślinnymi”

wykonana na podstawie pisma Rady Naukowej Dyscypliny Inżynieria Materiałowa na
Politechnice Warszawskiej z dnia 21 października 2024 roku

1. Charakterystyka ogólna

Recenzowana rozprawa doktorska wykonana została pod kierunkiem promotor Pani prof. dr hab. inż. Joanny Ryszkowskiej na Wydziale Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej oraz promotora pomocniczego pana dr Leonarda Szczepkowskiego.

Rozprawa doktorska mgr inż. Moniki Auguścik-Królikowskiej pt. „Lepkosprężyste pianki poliuretanowe z napelniającymi roślinnymi” wydana została w formie monografii oparta o wyniki badań opisane w 5 publikacjach. Monografia zawiera obszernie - 107 stronicowe opracowanie wprowadzające czytelnika w tematykę pracy, w którym możemy wyróżnić 8 głównych rozdziałów- wprowadzenie, przedstawienie celu pracy, opis zagadnień literaturowych dotyczących lepkosprężystych pianek poliuretanowych i naturalne napelniacze, część dotyczącą doboru komponentów i ich charakterystyka, wyniki badań i ich dyskusja oraz bibliografia. Całość podsumowana została wnioskami.

Doktorantka w bazowych publikacjach ma w przeważającym procencie swój udział a w 3 z nich jest głównym wykonawcą i Autorem korespondencyjnym. Publikacje te wymieniam poniżej, w kolejności zaproponowanej przez Autorkę:

1.L. Szczepkowski, J. Ryszkowska, **M. Auguścik**, S. Przekurat, A. Przekurat, Lepkosprężyste pianki poliuretanowe nadające się do wielokrotnego prania, Polimery, 2018, 63(10) 679-684, [dx.doi.org/10.14314/polimery.2018.10.3](https://doi.org/10.14314/polimery.2018.10.3)

2. **M. Auguścik-Królikowska**, J. Ryszkowska, M. Kurańska, M. Wantoluk, M. Gloc, L. Szczepkowski, K. Dąbkowska-Suszał, Composites of Open-Cell Viscoelastic Foams with Blackcurrant Pomace, Materials, 2021, 14(4), 934, <https://doi.org/10.3390/ma14040934>

3. **M. Auguścik-Królikowska**, J. Ryszkowska, L. Szczepkowski, D. Kwiatkowski, D. Kołbuk-Konieczny, J. Szymańska, Viscoelastic polyurethane foams with the addition of mint, Polimery, 2020, 65(3), 196-207, [dx.doi.org/10.14314/polimery.2020.3.4](https://doi.org/10.14314/polimery.2020.3.4)

-
4. **M. Auguścik-Królikowska**, J. Ryszkowska, A. Ambroziak, L. Szczepkowski, R. Oliwa, M. Oleksy, The structure and properties of viscoelastic polyurethane foams with fillers from coffee grounds, *Polimery* 2020, 65(3), 708-718, [dx.doi.org/10.14314/polimery.2020.10.6](https://doi.org/10.14314/polimery.2020.10.6)
5. R. Oliwa, J. Ryszkowska, M. Oleksy, **M. Auguścik-Królikowska**, M. Gzik, J. Bartoń, G. Budzik, Effects of Various Types of Expandable Graphite and Blackcurrant Pomace on the Properties of Viscoelastic Polyurethane Foams, *Materials*, 2021, 14(7), 1801 <https://doi.org/10.3390/ma14071801>

Publikacje ukazały się w czasopismach o szerokim zasięgu, charakteryzują je wysokie wskaźniki oddziaływania tzw. *impact factors IF*, które mieszczą się w przedziale od 1,121 do 3,748. Są to dobre wskaźniki, biorąc pod uwagę zarówno dyscyplinę badawczą jak i wartości IF dla czasopism takich jak np. *Materials* (3,748).

Do opracowania załączone są również oświadczenia z informacją o procentowym udziale w przygotowaniu publikacji przez poszczególnych współautorów. Analiza danych w tych oświadczeniach upewnia mnie, że Pani Auguścik-Królikowska odgrywała kluczową rolę w badaniach i w pracach związanych z wytworzeniem materiałów, które zostały opracowane i omówione w recenzowanej pracy.

2. Ocena merytoryczna pracy

Ocena merytoryczna wyników zawartych w opracowaniu na str.11-116 monografii, jak i samych publikacji jest trochę inna niż typowej dysertacji, ponieważ utwory te jako obszerne monografie zostały już zweryfikowane i pozytywnie ocenione przez grono ekspertów współpracujących z poszczególnymi wydawnictwami.

Biorąc pod uwagę, że streszczenie dysertacji jest bardzo obszerne chciałabym przedstawić kilka wybranych zagadnień, które wydają się ważne. Są to bardziej komentarze niż uwagi krytyczne co do wartości naukowych wniesionych przez panią Auguścik-Królikowską w dyscyplinę inżynieria materiałowa.

Podstawowym celem badawczym, w recenzowanej rozprawie doktorskiej było opracowanie, wytworzenie i charakterystyka biokompozytów z napelniającymi naturalnymi o zachowanych cechach pianek lepkosprężystych tj. współczynnik komfortu i stabilność w trakcie odkształcania oraz właściwościach sprzyjającym pielęgnacji, profilaktyce i leczeniu niemowląt, pacjentów leżących i osób starszych tj. biogodność czy możliwość prania. Stał się on możliwy do zrealizowania dzięki dogłębnej analizie literatury i postawionej hipotezie, że zastosowanie roślinnych napelniających naturalnych, w postaci odpadów z przemysłu rolno –

spożywczego i ziół, umożliwi uzyskanie biokompozytów o cechach pianek lepkosprężystych, ponieważ to właśnie rodzaj napelniaczy wpływa na właściwości biokompozytów takie jak: biozgodność, zmniejszona przeżywalność bakterii na ich powierzchni oraz zapach.

W swojej pracy Doktorantka zdefiniowała również wyraźny cele utylitarny rozprawy: opracowanie kompozytu posiadającego cechy pozwalające na zastosowanie go jako elementy sprzętu rehabilitacyjnego oraz wyposażenia stosowanego w szpitalach i domach opieki (materace, poduszki, podkłady).

Cel badawczy jaki Doktorantka sobie założyła został zrealizowany dzięki przemyślanemu i opracowanemu planowi badawczemu, który został konsekwentnie realizowany. Doktorantka zaplanowała prace badawcze szczegółowo i dogłębnie, co zaowocowało -2 patentami w realizowanej tematyce. Zdaję sobie jednak sprawę, że jest to również wynik dobrej współpracy z Promotorami oraz umiejętność wykorzystania Ich wiedzy i doświadczenia naukowego.

Pani Monika Auguścik-Królikowska cykl przedstawionych publikacji pogrupowała w bloki tematyczne.

W pierwszym z nich omówione zostały **kompozyty lepkosprężystych pianek strukturalnych (otwartokomórkowych).**

W ramach współpracy z firmą FAMPUR opracowane zostały receptury cytokompatybilnych otwartokomórkowych pianek lepkosprężystych, a wyniki tych prac stały się podstawą do przygotowania patentu, którego Doktorantka jest współautorem oraz publikacji (A1), w której opisano część badań będących podstawą do przygotowania tego patentu. W wyniku badań opisanych w **artykule A1** opracowano receptury nowego typu pianki, które wykazywały wymagany czas powrotu 1–8 s, dużą przepuszczalność powietrza 80–150 dm³/min, duży współczynnik absorpcji wody 1700–2100 %, niewielki współczynnik retencji wody 60–70 % i niski wzrost objętości po namoczeniu (poniżej 15 %). Cechy te sprawiają, że możliwe jest wielokrotne pranie opracowanych materiałów. Po pięciu cyklach prania cechy takie jak twardość pianek nie zmieniła się w znaczący sposób, a użytkownicy wyrobów obserwowali zdecydowaną poprawę w zakresie higieny oraz komfortu snu. Pianki wytworzono z polioli zawierających ugrupowania oksyetylenowe (EO) i oksypropylenowe (PO) z wykorzystaniem reaktywnych inhibitorów, które pozwoliły na zmniejszenie szybkości reakcji spieniania, a tym samym ograniczenie zjawiska opadania pianek.

Kolejne prace pani Auguścik-Królikowskiej dotyczyły serii biokompozytów o różnej zawartości napelniaczy, którymi były produkty uboczne z przemysłu spożywczego w postaci

wytłoków porzeczek, napelniacza ziołowego - rumianku oraz biokompozyty z 10 php różnych napelniaczy roślinnych: mięty, zielonej herbaty, rumianku, pokrzywy, lawendy, kwiatu czarnego bzu, kory dębu, nagietka, pozostałości po przetwórstwie chmielu (chmiel).

Wyniki badań biokompozytów z wytłokami porzeczek zostały opublikowane opublikowane w **artykule A2**. Napelniacz wytłoków porzeczek, który Doktorantka wykorzystwała był mieszaniną różnych części porzeczek, a jego porowata struktura pozwalała na dobre połączenie z osnową. Analiza przebiegu procesu spieniania pozwoliła stwierdzić, że zawartość wody związanej w napelniaczu oraz możliwość działania cząstek jako dodatkowych zarodków porów, wpływa znacząco na przebieg tego procesu. Autorka zaobserwowała wydłużenie czasu wzrostu, obniżenie wartości temperatury i ciśnienia w pianie, jak również zmniejszenie porowatości dla dodatku do 30% napelniacza, a następnie jej zwiększenie.

Kluczowym wnioskiem jaki został zaobserwowany był fakt, że dodatek porzeczek korzystnie wpłynął na współczynnik komfortu, istotny np. dla materiałów na materace i wypełnienia siedzeń. Badania wykazały również, że pianki z udziałem porzeczek były cytokompatybilne.

W **artykule A3** Doktorantka opisała zastosowanie napelniacza w postaci mięty do wytwarzania kompozytów lepkosprężystych pianek PU. Wprowadzenie tego rodzaju napelniacza spowodowało zmianę charakterystyki termicznej i przebiegu degradacji termicznej kompozytów, wpłynął on także na zmianę gęstości pozornej pianek (ze względu na większą gęstość), zwiększenie ich porowatości, twardości i współczynnika komfortu kompozytów. Wytworzona we wcześniejszych etapach bazowa pianka była cytokompatybilna, ale dla jej kompozytów z miętą nie stwierdzono wpływu na wzrost bakterii *Escherichia coli* szczepu DH5a, co może być podstawą do wytwarzania materiałów piankowych przyjaznych użytkownikom do zastosowania w produkcji poduszek, materacy i podkładów.

W tej części pracy Autorka obok biokompozytów z porzeczką i miętą wykonała i opisała również materiały zawierające jako napelniacze naturalne rumianek, chmiel, lawenda, kwiat czarnego bzu, kora dębu i nagietek. Zbadała ich cechy użytkowe jak również cechy mające istotne znaczenie w kontekście aplikacji na elementy sprzętu rehabilitacyjnego, poduszki czy materace- czyli: zapach wytworzonych materiałów oraz wymywanie się cząstek materiałów. We wszystkich wytworzonych biokompozytach uzyskano wartość współczynnika komfortu większą niż dla wyjściowej pianki, zbliżając się do korzystnej wartości 3. Twardość zmieniała się nieznacznie przy zmianie rodzaju napelniacza, natomiast gęstość wzrosła.

Drugi blok tematyczny to **biokompozyty lepkosprężystych konwencjonalnych (zamkniętokomórkowych) pianek z odpadami kawy (Artykuł A4) oraz kompozyty z porzeczką i grafitem (Artykuł A5).**

W pracy A4 pani Auguścik-Królikowska omówiła biokompozyty konwencjonalnych (zamkniętokomórkowych) pianek lepkosprężystych z kawą, gdzie udowodniła, że dodatek tego napelniacza wpłynął na zmianę pozornej gęstości pianek wynikającą z zastosowania napelniacza o większej gęstości i nieznaczny wzrost porowatości pianek. Jak zauważyła wcześniej dodatek napelniacza bardzo często powoduje niekorzystne wyniki odkształcenia trwałego, w przypadku dodania kawy tak się jednak nie stało. Wynik ten pozwala na zastosowanie wytworzonych kompozytów w aplikacjach narażonych na okresowe ściskanie. Wraz z dodatkiem kawy zmniejszyła się twardość kompozytów, natomiast korzystnie zwiększa się współczynnik komfortu, a przeprowadzone badania ognioodporności wykazały jej wzrost, co jest prawdopodobnie wynikiem wprowadzenia większej ilości węgla z napelniaczem, w rezultacie czego szybkość wydzielania ciepła i dymu zmniejszyła się.

Natomiast w pracy A5 przedmiotem badań Doktorantki były biokompozyty, w których jako napelniacz zastosowała odpady z przemysłu rolno-spożywczego - wyłoki porzeczki oraz grafit ekspandowany. W wyniku przeprowadzonych badań wykazała Ona, że wraz ze wzrostem zawartości grafitu i wyłoczn porzeczki zwiększa się gęstość pozorna kompozytów. Kompozyty mają jednak mniejszą gęstość niż pianka bez dodatku. Analiza SEM potwierdziła powstawanie większych porów dla kompozytów zawierających napelniacze. Dodatek mieszaniny napelniaczy spowodował natomiast wzrost twardości pianek w porównaniu z próbą referencyjną. Przeprowadzone badania ognioodporności i właściwości mechanicznych lepkosprężystych pianek poliuretanowych zawierających porzeczkę i grafit ekspandowany wskazały, że wyłoki z czarnej porzeczki po dodaniu do grafitu mogą być stosowane jako tanie i biodegradowalne naturalne napelniacze, poprawiające one znacząco właściwości użytkowe VEPUR.

Najważniejsze konkluzje jakie przedstawione zostały w obszernym abstrakcie monografii to:

- możliwe jest wytworzenie lepkosprężystych pianek poliuretanowych z zastosowaniem surowców roślinnych jako napelniaczy; wykorzystywanie ich do wytworzenia kompozytów

musi uwzględniać wstępne wysuszenie, a ich porowata struktura zapewnia dobrą reakcję z osnową, co potwierdziła Doktorantka badaniami mikroskopii skaningowej (SEM),

- wprowadzenie napelniacza powoduje zmianę charakterystyki termicznej i przebiegu degradacji termicznej kompozytów oraz wpływa na zmianę gęstości pozornej pianek, co wynika z wprowadzenia napelniacza o większej gęstości;
- niezależnie od zastosowanego napelniacza zwiększa się współczynnik komfortu wytworzonych kompozytów, na co w znacznym stopniu wpływa zmiana sztywności rozporów, w które wbudowały się cząstki napelniacza;
- wprowadzenie napelniacza zawierającego znaczną ilość wody powoduje zmianę porowatości i grubość ścianek porów kompozytów, co skutkuje znacznym zwiększeniem ich odkształceń trwałych;
- dla większości wykorzystanych napelniaczy nie można przekraczać napelnienia 10%, gdyż powoduje to niekorzystny wzrost odkształceń trwałych, co jest bardzo ważne dla założonej wstępnie aplikacji m. in. na materace i poduszki, elementy sprzętu rehabilitacyjnego;
- większość z wytworzonych materiałów okazała się cytokompatybilna;
- w badanych materiałach uzyskano zapach, najbardziej przyjemny uzyskano w piankach po zastosowaniu mięty, rumianku, porzeczki i cynamonu;
- możliwe jest uzyskanie ograniczenia palności wytworzonych biokompozytów, stosując odpowiednie napelniacze naturalne lub ich mieszaninę z innymi uniepalniaczami.

Oceniając całość przeprowadzonych badań i otrzymanych rezultatów stwierdzam, że cel i założenia pracy zostały osiągnięte. Doktorantka dokonała podsumowania właściwości wytworzonych lepkosprężystych pianek poliuretanowych i ich biokompozytów, które zapewniają najlepsze rezultaty pod względem wybranych właściwości. Ponadto w sposób przejrzysty i jednoznaczny określiła **wpływ zastosowanych dodatków na przebieg procesu spieniania, na strukturę, właściwości fizykomechaniczne oraz na palność wybranych pianek.**

3. Uwagi dodatkowe

Przedstawiona do recenzji rozprawa w sposób uporządkowany i zwięzły prezentuje drogę od postawionego celu do jego zrealizowania. Zarówno tematyka, jak i badania są posadowione w tematyce modyfikacji materiałów polimerowych jakimi są poliuretany.

Praca napisana jest poprawnym językiem, aczkolwiek w streszczeniu można nieraz spotkać nieznaczące niedociągnięcia, np. brak odnośników stron w podanym spisie treści czy też opisy

niektórych rysunków, szczególnie przedstawiające kilka fotografii nie są wyszczególnione jakiej zawartości napelniacza dotyczy fotografia.

Doktorantka udowodniła umiejętność dogłębnej analizy stanu wiedzy jak również zdolność interpretacji wyników badań.

Ww. niedociągnięcia nie umniejszają mojej pozytywnej ocenie tej pracy ani jej wartości.

Podczas lektury powierzonej mi do recenzji pracy nasunęły mi się również pytania:

- czy Doktorantka badała wpływ rozdrobnienia i wielkości cząstek napelniacza na właściwości kompozytów, a w szczególności struktury, wytrzymałości? Co można o tej zależności powiedzieć?
- czy istnieje jakaś zależność właściwości kompozytów od miejsca z jakiego pozyskano napelniacze – czy warunki glebowe, klimat itp. wpłyną na ich właściwości?
- czy Doktorantka szacowała koszt produkcji pianki zmodyfikowanej napelniaczami w porównaniu z pianką referencyjną? Czy można twierdzić, że pianka kompozytowa może być tańsza w produkcji?
- na str. 47 został przedstawiony skład napelniacza – wyciąki z czarnej porzeczki oznaczony wg 2 metod wykonany na cele realizowanej pracy i porównany z danymi z literatury; skąd mogą wynikać takie różnice i o czym to może świadczyć- czy może mieć wpływ na właściwości lepkosprężystej pianki?
- na str. 48 Doktorantka napisała „Zwiększenie ilości napelniacza do 40 php powoduje zwiększenie ciśnienia w piance w porównaniu do pianki z 20 php napelniacza, ale pozostaje ono znacząco niższe niż w piance z 20 php napelniacza”, gdy Tabela 6 nie wskazuje na takie wnioski.- Czy to pomyłka edytorska?

Wniosek końcowy

Praca Pani mgr inż. Monika Auguścik-Królikowska mieści się w dyscyplinie inżynieria materiałowa, w zakresie technologicznych aspektów kształtowania właściwości użytkowych lepkosprężystych pianek poliuretanowych w procesie ich syntezy. Postawiony przez Doktorantkę cel zarówno badawczy jak i użytkowy pracy został osiągnięty.

Reasumując, rozprawa doktorska Pani mgr inż. Moniki Auguścik-Królikowskiej stanowi interesujące rozwinięcie badań dotyczących wytwarzania lepkosprężystych pianek

poliuretanowych o podwyższonych właściwościach termo-mechanicznych oraz zredukowanej palności. Doktorantka wykazała się umiejętnością prowadzenia pracy badawczej na wysokim poziomie. Wobec powyższego stwierdzam, że rozprawa doktorska Pani mgr inż. Moniki Auguścik-Królikowskiej spełnia wymogi określone w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r., Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce z późniejszymi zmianami i wnoszę o jej przyjęcie i dopuszczenie do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



Dr hab. inż. Elżbieta Piesowicz, prof. ZUT