

Prof. dr hab. inż. Mariusz Oleksy  
Katedra Kompozytów Polimerowych  
Wydział Chemiczny  
Politechnika Rzeszowska im. I. Łukasiewicza  
35-959 Rzeszów, Al. Powstańców Warszawy 6  
[molek@prz.edu.pl](mailto:molek@prz.edu.pl)

Rzeszów, dnia 06.10.2021r.

## OCENA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Mileny Leszczyńskiej

pt.

### ***Sztywne pianki poliuretanowe otrzymywane z zastosowaniem 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 04.10.2021r.

Ocenę oparto na przekazanych mi materiałach, czyli zawartości pracy doktorskiej obejmującej głównie opracowanie Doktorantki wraz załączonymi 6 publikacjami oraz oświadczeniami ich współautorów.

### **Informacje ogólne dotyczące pracy doktorskiej i dorobku naukowego**

Przedłożona mi do oceny rozprawa doktorska mgr inż. Mileny Leszczyńskiej (v. Zieleniewskiej) zatytułowana „*Sztywne pianki poliuretanowe otrzymywane z zastosowaniem surowców odnawialnych*” została zrealizowana jak wspomniałem na Wydziale Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej pod kierunkiem prof. dr hab. inż. Joanny Ryszkowskiej. Ocenianą pracę stanowi monotematyczny cykl 6 publikacji, wymienionych na początku dysertacji, w których Doktorantka jest głównym Autorem i Autorem korespondencyjnym. Publikacje te wymieniam poniżej, w kolejności zaproponowanej przez Autorkę:

- **A1** Leszczyńska M.\*, Ryszkowska J., Szczepkowski L., *Rigid polyurethane foam composites with nut shells*. Polimery 2020, 65(10), 728–737, doi:10.14314/polimery.2020.10.8.

- **A2** Zieleniewska, M.\*; Szczepkowski, L.; Krzyżowska, M.; Leszczyński, M.K.; Ryszkowska, J. *Rigid polyurethane foam composites with vegetable filler for application in the cosmetics industry*. Polimery 2016, 61(11-12), 807–814, doi:10.14314/polimery.2016.807.
- **A3** Zieleniewska, M.\*; Leszczyński, M.K.; Kurańska, M.; Prociak, A.; Szczepkowski, L.; Krzyżowska, M.; Ryszkowska, J. *Preparation and characterisation of rigid polyurethane foams using a rapeseed oil-based polyol*. Ind. Crops Prod. 2015, 74, 887–897, doi:10.1016/j.indcrop.2015.05.081.
- **A4** Leszczyńska, M.\*; Malewska, E.; Ryszkowska, J.; Kurańska, M.; Gloc, M.; Leszczyński, M.K.; Prociak, A. *Vegetable fillers and rapeseed oil-based polyol as natural raw materials for the production of rigid polyurethane foams*. Materials (Basel). 2021, 14, 1772, doi:10.3390/ma14071772.
- **A5** Zieleniewska, M.\*; Leszczyński, M.K.; Szczepkowski, L.; Bryskiewicz, A.; Krzyżowska, M.; Bień, K.; Ryszkowska, J. *Development and applicational evaluation of the rigid polyurethane foam composites with egg shell waste*. Polym. Degrad. Stab. 2016, 132, 78–86, doi:10.1016/j.polymdegradstab.2016.02.030.
- **A6** Leszczyńska, M.\*; Ryszkowska, J.; Szczepkowski, L.; Kurańska, M.; Prociak, A.; Leszczyński, M.K.; Gloc, M.; Antos-Bielska, M.; Mizera, K. *Cooperative effect of rapeseed oil-based polyol and egg shells on the structure and properties of rigid polyurethane foams*. Polym. Test. 2020, 90, 106696, doi:10.1016/j.polymertesting.2020.106696.

W rozprawie zamieszczone są kopie 6 publikacji stanowiących rozprawę doktorską, a na jej końcu deklaracje współautorów publikacji dotyczące udziału procentowego w ich powstaniu. Analiza danych w tych oświadczeniach upewnia mnie, że Doktorantka odgrywała kluczową rolę w badaniach i w pracach związanych z ich opracowaniem. Chciałabym zwrócić uwagę, że wspomniane publikacje ukazały się w czasopiśmie o obiegu międzynarodowym, które charakteryzują wysokie wskaźniki oddziaływania tzw. Impact Factors IF i mieszczą się w przedziale od 0,778 do 3,623-. To naprawdę bardzo dobre wskaźniki biorąc pod uwagę dyscyplinę badawczą *Inżynieria Materiałowa*.

Wykaz ten uzupełnia ok. 78 stron merytorycznego opisu problematyki poruszanej w publikacjach wraz z wnioskami i bibliografią zestawioną na dziewięciu stronach i obejmującą 88 pozycji literaturowych. Praca napisana jest w języku polskim, układ dysertacji prawidłowy, podział zawartej w niej treści na główne rozdziały w tym: przedstawienie celu pracy, opis

zagadnień dotyczących pianek poliuretanowych, część dotyczącą surowców i metod badawczych, wyniki badań i ich dyskusja oraz literatura. Całość podsumowana została bardzo obszernymi i szczegółowymi wnioskami. Ostatnia część pracy zawiera wykaz osiągnięć naukowych Doktorantki, której rezultaty badań zostały ujęte w 30 publikacjach o zasięgu międzynarodowym oraz przedstawione w 3 patentach krajowych. Doktorantka również zaprezentowała swoją działalność naukową na 29 konferencjach naukowych otrzymując nagrodę za najlepszy plakat oraz najlepszy referat. Mgr inż. Milena Leszczyńska współrealizowała 9 projektów finansowanych przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju, we współpracy z Politechniką Krakowską, Centralnym Instytutem Ochrony Pracy, Szkołą Główną Służby Pożarniczej, z jednostką zagraniczną – Latvian State Institute of Wood Chemistry oraz była kierownikiem 4 projektów badawczych realizowanych w ramach dotacji z subwencji.

### **Ocena merytoryczna pracy doktorskiej**

Analiza zawartości przedstawionej do oceny dysertacji i załączonych publikacji dowodzi, że praca doktorska mgr inż. Mileny Leszczyńskiej najogólniej dotyczy badań nad otrzymywaniem sztywnych pianek poliuretanowych otrzymywanych z zastosowaniem surowców odnawialnych w postaci polioliu z oleju rzepakowego oraz napełniaczy pochodzenia roślinnego i zwierzęcego, będących odpadami z przemysłu rolno-spożywczego oraz określenie wpływu zastosowanych biosurowców na strukturę i właściwości pianek. Istotnym zagadnieniem rozprawy było wytworzenie przyjaznych dla środowiska pianek o cechach użytkowych umożliwiających konkurowanie z piankami niemodyfikowanymi surowcami odnawialnymi. Elementy charakterystyki stanu wiedzy zostały przytoczone we wprowadzeniach do opublikowanych prac i we wstępie dysertacji na stronach od 16-22 i obejmują kolejno charakterystykę:

- materiałów poliuretanowych,
- surowców odnawialnych do wytwarzania pianek poliuretanowych:
  - polioli roślinnych do wytwarzania pianek poliuretanowych,
  - napełniaczy naturalnych do wytwarzania pianek poliuretanowych.

Kolejno na stronach 23-31 autorka opisała dobór komponentów i syntezę sztywnych pianek poliuretanowych oraz ich kompozytów. Obszerną analizę otrzymanych wyników badań Doktorantka opisała na stronach od 31-65. Ostatnia część pracy to podsumowanie i wnioski.

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 to:

- Zastosowanie napełniacza o rozmiarze przekraczającym 500  $\mu\text{m}$  i/lub w udziale powyżej 30 php w opracowanych w ramach pracy recepturach prowadzi do znacznego zaburzenia procesu spieniania materiału i utworzenia pianek o nieakceptowalnych właściwościach fizyko-mechanicznych.
- Rozmiar, kształt i stopień rozwinięcia powierzchni napełniaczy istotnie wpływa na lepkość mieszanek polioliowych. Napełniacze o wysokim stopniu rozwinięcia powierzchni i nieregularnym kształcie (łupiny orzechów ziemnych, pestki z malin) prowadziły do wyższego wzrostu lepkości mieszaniny reakcyjnej w porównaniu do napełniaczy o regularnym, owalnym kształcie (łupiny orzechów laskowych). Napełniacze o większym rozdrobnieniu (łupiny orzechów laskowych) powodowały większy wzrost lepkości w porównaniu z napełniaczami o zbliżonym kształcie charakteryzującymi się mniejszym stopniem rozdrobnienia (łupiny pistacji). Wyższa lepkość polioli potęgowała efekt wpływu kształtu oraz stopnia rozwinięcia powierzchni napełniaczy na lepkość układu substratów, co obserwowano na przykładzie łupin orzechów włoskich i laskowych,
- Zastosowanie napełniaczy roślinnych oraz polioli rzepakowego do wytwarzania pianek prowadzi do spowolnienia szybkości spieniania ze względu na wzrost lepkości mieszanki, a w przypadku polioli roślinnego także w związku z jego budową chemiczną.
- Zastosowanie polioli rzepakowego do wytwarzania sztywnych pianek poliuretanowych sprzyja zmniejszeniu rozmiaru komórek i tworzeniu porów o owalnym kształcie a także wzrostowi udziału komórek zamkniętych. Udział polioli rzepakowego wpływający korzystnie na morfologię pianek zależny jest od zaproponowanej receptury i nie przekracza 75% dla układów prezentowanych w ramach pracy.
- Uwzględnienie udziału wody uwalnianej z napełniaczy roślinnych w recepturze pianki pozwala na uzyskanie większej kontroli nad przebiegiem procesu spieniania i gęstością pozorną materiałów oraz prowadzi do ograniczenia niekorzystnych efektów polegających na niekontrolowanym wzroście temperatury w bloku, miejscowych przegrzaniach, znacznych zaburzeniach struktury oraz wzroście chłonności wody i kruchości pianek.
- Udział, rozmiar, kształt i stopień rozwinięcia powierzchni napełniaczy istotnie wpływa na rozmiar porów pianek. Wyniki analizy wskazują, że wprowadzenie wyłoków z aronii w

udziale 15 php prowadziło do utworzenia regularnej struktury komórkowej, zmniejszenia średnicy porów oraz zakresu rozmiaru porów. Zastosowanie napełniaczy w postaci rozdrobnionych łupin orzechów laskowych, włoskich, ziemnych, pistacji, pestek z malin spowodowało zwiększenie średniego rozmiaru porów oraz poszerzenie zakresu rozmiaru porów. Wzrost udziału drobnych komórek w strukturze po wprowadzeniu napełniaczy wskazuje, że działały one jako zarodki nukleacji na początkowym etapie spieniania materiału. Uzyskana struktura materiałów a także ich gęstość pozorna wpływa na wytrzymałość na ściskanie kompozytów.

- Zastosowanie polioliu rzepakowego do wytwarzania pianek pozwala na uzyskanie materiałów o gęstości pozornej zbliżonej do pianek opartych na surowcach kopalnych lub mniejszej po odpowiedniej modyfikacji receptury. Taka modyfikacja pozwala na zmniejszenie zużycia surowców, a w konsekwencji zmniejszenie kosztów produkcji.
- Zastosowanie polioliu rzepakowego do wytwarzania pianek prowadziło do wzrostu temperatury początku degradacji termicznej pianek, co jest związane z wysoką stabilnością termiczną polioliu rzepakowego. Zastosowanie napełniaczy naturalnych nie wpłynęło znacząco na temperaturę początku degradacji termicznej kompozytów.
- Wytworzone w ramach pracy pianki z poliiolem rzepakowym oraz kompozyty z napełniaczami w postaci łupin orzechów laskowych i skorup jaj kurzych charakteryzują się niską toksycznością co czyni je odpowiednimi do aplikacji m.in. w kosmetyce. Wraz ze wzrostem zawartości polioliu roślinnego w przedmieszce polioliowej toksyczność sztywnych pianek ulega zmniejszeniu, podobną zależność uzyskano zwiększając udział skorup jaj w kompozycie. Nie obserwowano ścisłej zależności wpływu udziału łupin orzechów laskowych na przeżywalność komórek.
- Zmiany uporządkowania segmentów sztywnych względem segmentów giętkich spowodowane wprowadzeniem napełniaczy naturalnych w postaci łupin orzechów laskowych oraz skorup jaj doprowadziły do wzrostu stopnia separacji fazowej kompozytów. Zastosowanie polioliu rzepakowego do wytwarzania pianek spowodowało zmniejszenie stopnia separacji fazowej.
- Działanie warunków starzeniowych na pianki wytworzone z zastosowaniem skorup jaj kurzych prowadziło do zmniejszenia stopnia separacji fazowej. Obserwowany efekt żółknięcia pianek wskazuje na zmiany w budowie chemicznej materiałów pod wpływem promieniowania UV polegające na powstawaniu pochodnych imidu monochinonu.

- Obserwowano plastyfikujące działanie poliolu rzepakowego w wyniku włączenia łańcuchów węglowodorowych nienasyconych kwasów tłuszczowych do struktury pianki co skutkowało zmniejszeniem temperatury zeszklenia fazy twardej pianek. Zastosowanie napełniaczy roślinnych w postaci łupin orzechów laskowych i włoskich a także wyciągów z aronii i pestek z malin ograniczało ten efekt. Przyczyną jest reakcja grup NCO z grupami funkcyjnymi składników napełniaczy powodująca usztywnienie segmentów sztywnych. Plastyfikujące działanie poliolu rzepakowego powodowało także obniżenie wytrzymałości na ściskanie pianek.
- Kluczowy wpływ na chłonność wody i stabilność wymiarową kompozytów z napełniaczami naturalnymi miała struktura materiałów, szczególnie udział komórek zamkniętych.
- Zastosowanie poliolu rzepakowego prowadziło do obniżenia kruchości materiałów oraz zmniejszenia chłonności wody z związku obecnością ugrupowań hydrofobowych w łańcuchach poliolu pochodzenia naturalnego.
- Kruchość kompozytów wzrastała po wprowadzeniu napełniaczy naturalnych co było spowodowane zaburzeniem struktury pianek po wprowadzeniu cząstek stałych oraz wynikało z wykruszania się napełniacza wraz z fragmentami osnowy PU podczas badania. Efekt ten można ograniczyć poprzez wytworzenie osnowy z zastosowaniem poliolu rzepakowego.
- Wytworzone w ramach pracy biopianki charakteryzowały się wysoką stabilnością wymiarową w środowisku wodnym.

Na szczególną uwagę zasługuje staranność wykonywanych przez Doktorantkę prac badawczych, która wymagała od niej opanowania nowoczesnych metod badawczych (spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera, różnicowej kalorymetrii skaningowej, analizy termogravimetrycznej, skaningowej mikroskopii elektronowej, mikrotomografii komputerowej). 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.

Podsumowując 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.

Praca mgr inż. Mileny Leszczyńskiej, niezależnie od sposobu jej przedstawienia, stanowi opis zwanego osiągnięcia naukowego, a zatem spełnia wymogi formalne zawarte w obowiązujących przepisach ustawowych. W publikacjach opisane zostały nowatorskie i warte kontynuacji kierunki badań. Z kolei przedstawiona do oceny dysertacja stanowi dobry przewodnik dla oceny bogatego materiału zawartego w publikacjach i jest opracowana bardzo starannie z nielicznymi tylko potknięciami edytorskimi.

Kończąc stwierdzam, że opiniowana praca doktorska mgr inż. Mileny Leszczyńskiej pt: „*Sztywne pianki poliuretanowe otrzymywane z zastosowaniem surowców odnawialnych*” dowodzi wysokich kompetencji Autorki w zakresie syntezy i modyfikacji sztywnych pianek z zastosowaniem wypełniaczy naturalnych. Bez wątpliwości stwierdzam, że przedłożona mi do oceny rozprawa w pełni spełnia warunki określone w ustawie z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki (tekst jednolity w Dz.U. 2017 poz. 1789) oraz Rozporządzeniu ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 19 stycznia 2018 r. w sprawie szczegółowego trybu i warunków przeprowadzenia czynności w przewodzie doktorskim, w postępowaniu habilitacyjnym oraz w postępowaniu o nadanie tytułu profesora (Dz.U. 2018 poz. 261) zatem wnioskuję do Rady Dyscypliny Inżynieria Materiałowa na Politechnice Warszawskiej o dopuszczenie Doktorantki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Dodatkowo mając na uwadze szeroki zakres wykonywanych badań, wnikliwość badawczą Doktorantki oraz przedstawiony dorobek naukowy wnioskuję o wyróżnienie ocenianej rozprawy doktorskiej zgodnie z Kryterium wyróżnienia prac doktorskich w Dyscyplinie Inżynieria Materiałowa na Politechnice Warszawskiej.

