



Dr hab. inż. Elżbieta Piesowicz, prof. ZUT
Wydział Inżynierii Mechanicznej
i Mechatroniki
Zachodniopomorskiego Uniwersytetu
Technologicznego w Szczecinie

Szczecin 2021-10-12

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.

Przemysł poliuretanów (PU) uzależniony jest obecnie w dużej mierze od ropy naftowej, ponieważ najważniejsze substraty do ich produkcji, tj. poliiole, to w zdecydowanej większości produkty ropopochodne. Ropa naftowa nie jest surowcem odnawialnym, więc jej dostępność będzie w przyszłości coraz bardziej ograniczona, a cena coraz wyższa, co w połączeniu z panującymi obecnie trendami zrównoważonego rozwoju oraz postanowieniami Protokołu z Kioto o ograniczeniu wykorzystywania paliw kopalnych powoduje wzrost zainteresowania przemysłu, w tym poliuretanowego, surowcami pochodzącymi ze źródeł odnawialnych. Surowce te są stosunkowo tanie w porównaniu z surowcami petrochemicznymi i ich dostępność jest niezagrażona, ponieważ regenerują się co roku. Najczęściej wykorzystywanymi do PU surowcami, pochodzącymi ze źródeł odnawialnych są biopoliiole. Związki te pod względem budowy chemicznej są najczęściej estrami gliceryny i wyższych nienasyconych kwasów tłuszczowych. Poliiole te można pozyskać z olejów, których dostępność jest największa. W zależności od położenia geograficznego, np. w Europie jest to

olej rzepakowy i słonecznikowy. Przedmiotem wielu badań naukowców było również wykorzystanie do produkcji polioli takich substancji, jak olej lniany, talowy, palmowy czy olej sojowy. Wytwarzanie polioli roślinnych może odbywać się na kilka sposobów- poprzez utlenianie nienasyconych kwasów tłuszczowych, na drodze hydroformylowania, na drodze ozonolizy jak również w reakcji estryfikacji polegającej na przereagowaniu olejów roślinnych z alkoholami polihydroksylowymi, np. z gliceryną, przy udziale katalizatorów.

W literaturze znaleźć można wiele przykładów dotyczących wykorzystania polioli otrzymanych w wyniku tych procesów w produkcji materiałów poliuretanowych. W ciągu ostatnich kilku lat badania dotyczące biopolioli stały się coraz bardziej zaawansowane. Świadczą o tym prężnie działające grupy badawcze w Polsce, m.in. na Politechnice Krakowskiej, Politechnice Gdańskiej i Warszawskiej jak również w wielu ośrodkach na świecie. Poziom zaawansowania tych badań stale rośnie, początkowo stosowano surowe substancje pozyskane z roślin, obecnie są one badane i sukcesywnie wprowadzane różnego rodzaju modyfikacje mające na celu poprawienie właściwości polioli oraz otrzymywanych z nich poliuretanów (zarówno sztywnych, elastycznych jak i spienionych). Rosnące potrzeby rynku materiałów poliuretanowych ukierunkowują prace naukowców na modyfikacje, które pozwalają na uzyskanie materiałów o ciekawszych i nowych właściwościach oraz materiałów bardziej ekologicznych i ekonomicznych.

Naprzeciw tym trendom wyszła Pani mgr inż. Milena Leszczyńska realizując swoją pracę doktorską pt. Sztywne pianki poliuretanowe otrzymywane z zastosowaniem surowców odnawialnych. Jako cel pracy Doktorantka przyjęła wytworzenie sztywnych pianek poliuretanowych (SPPUR) i ich kompozytów z zastosowaniem surowców odnawialnych w postaci polioliu z oleju rzepakowego (ROP) a także napełniaczy pochodzenia roślinnego i zwierzęcego, będących odpadami z przemysłu rolno-spożywczego (w postaci rozdrobnionych łupin orzechów włoskich, laskowych, ziemnych, pistacji, wyłoków z aronii, pestek z malin i skorup jaj kurzych) oraz określenie wpływu zastosowanych biosurowców na strukturę i właściwości otrzymanych pianek. Cel ten Pani Leszczyńska zrealizowała prowadząc swoje prace w grupie naukowej pod kierunkiem Pani Prof. Joanny Ryszkowskiej- czyli w jednym z wiodących ośrodków badawczych, jeżeli chodzi o tematykę materiałów poliuretanowych.

Praca napisana jest w języku polskim a układ treści zbliżony jest bardziej do stylu prac habilitacyjnych niż dla większości dotychczas spotykanych prac doktorskich. Układ dysertacji zawiera obszernie - 78 stronicowe opracowanie wprowadzające czytelnika w tematykę pracy, które ma układ treści podobny do tradycyjnego podziału treści w pracach doktorskich. Możemy w nim wyróżnić 6 głównych rozdziałów- wprowadzenie, przedstawienie celu pracy,

opis zagadnień literaturowych dotyczących materiałów poliuretanowych, takich jak biopoliiole i naturalne napełniacze, część dotyczącą doboru komponentów i ich charakterystyka, wyniki badań i ich dyskusja oraz bibliografia. Całość podsumowana została obszernymi i szczegółowymi wnioskami.

Rozprawa oparta jest o wyniki badań opisane w 6 publikacjach, w których Doktorantka jest głównym wykonawcą 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.; Bryśkiewicz, 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.

Publikacje ukazały się w czasopismach o obiegu międzynarodowym, które charakteryzują wysokie wskaźniki oddziaływania tzw. *impact factors IF* i mieszczą się w przedziale od 0,778 do 3,623. Są to bardzo dobre wskaźniki, biorąc pod uwagę zarówno

dyscyplinę badawczą jak i wartości IF dla czasopism takich jak np. *Materials* (3,623), *Polymer Degradation and Stability* (3,386) lub *Industrial Crops and Produkts* (3,449) trudno o lepszą rekomendację dla osiągnięć naukowych Doktorantki. Doktorantka załączyła do opracowania również oświadczenia z informacją o procentowym udziale w przygotowaniu publikacji przez poszczególnych współautorów. Analiza danych w tych oświadczeniach upewnia mnie, że Pani Leszczyńska (v. Zieleniewska) odgrywała kluczową rolę w badaniach i w pracach związanych z wytworzeniem materiałów, które zostały przedstawione w recenzowanej pracy.

Ocena merytoryczna wyników zawartych w opracowaniu na str.31-63, jak i samych publikacji jest trochę utrudniona, ponieważ jako obszerne monografie zostały one już zweryfikowane i pozytywnie ocenione przez grono międzynarodowych ekspertów współpracujących z poszczególnymi wydawnictwami.

Chciałabym jednak przedstawić kilka wybranych zagadnień, które wydają się ważne i przykuły moją uwagę. Są to bardziej komentarze niż uwagi krytyczne co do wartości naukowych wniesionych w dyscyplinę inżynieria materiałowa przez p. Milenę Leszczyńską.

Wspomniany przeze mnie na początku opinii cel badawczy jaki Doktorantka sobie założyła został zrealizowany dzięki bardzo dobrze przemyślanemu i opracowanemu planowi badawczemu, który był konsekwentnie realizowany. Odzwierciedla to przedstawiony na stronie 15 monografii schemat zakresu zrealizowanych prac (rys.1). Rycina ta pokazuje z jaką dokładnością Doktorantka zaplanowała prace badawcze, co zaowocowało nie tylko bardzo interesującymi wynikami badań, ale również przyznaniem dwóch patentów w omawianej tematyce, co świadczy o innowacyjności prowadzonych prac. Zapewne jest to również wynik dobrej współpracy Doktorantki z Promotorami oraz umiejętność „czerpania wiedzy” z Ich doświadczenia naukowego.

Pani Leszczyńska cykl przedstawionych publikacji pogrupowała w bloki tematyczne. W ramach prac opisanych artykule A1 i A2 omówiła wyniki badań kompozytów sztywnych pianek poliuretanowych na bazie surowców petrochemicznych z dodatkiem napelniaczy roślinnych (w ilości 15 php) tj. rozdrobnione łupiny orzechów laskowych (HN), włoskich (WN), ziemnych (PN) oraz pistacji (PC), gdzie wykazała, że rozmiar, kształt, rozwinięcie powierzchni napelniaczy naturalnych i ich udział w kompozycie mają istotny wpływ na lepkość mieszaniny reakcyjnej, strukturę komórkową pianek oraz właściwości fizyko-mechaniczne porowatych poliuretanów. Wykazała także istotny wpływ napelniaczy na charakterystykę termiczną kompozytów. Przedstawione wyniki badań wskazują na duże możliwości zagospodarowania odpadów przemysłu rolno-spożywczego do wytwarzania

kompozytów sztywnych pianek poliuretanowych, których synteza jest korzystna zarówno ze względów ekologicznych jak i ekonomicznych.

Zastosowanie polioliu rzepakowego w zmiennych ilościach jako zamiennik pochodnej ropy naftowej do wytwarzania sztywnych pianek poliuretanowych Doktorantka opisała w pracy A3. Modyfikacje uzyskanych w tej pracy receptur SPPUR przedstawiła w pliku uzupełniającym jako „Supplemental Data A4 (SA4)” dołączonym do artykułu A4. W tym artykule opisała zastosowanie napełniaczy roślinnych o stałym udziale (15 php) oraz stałym-75% udziale polioliu rzepakowego do wytwarzania kompozytów sztywnych pianek poliuretanowych. Wprowadzenie napełniaczy naturalnych do systemu PU spowodowało wzrost gęstości pozornej pianek o $5 \div 16\%$ w porównaniu z nienapełnionym materiałem zawierającym 75% ROP, co uzasadniła jako wpływ dodatku napełniaczy o wyższej gęstości w porównaniu z gęstością pozorną pianki nienapełnionej. Kompozyt wytworzony z zastosowaniem wytlóków z aronii charakteryzował się najniższą gęstością pozorną spośród pianek z naturalnymi napełniaczami. Autorka wykazała również, że otrzymane wyniki są przeciwne do wyników uzyskanych w pracach A1 oraz A2. Analiza warunków syntezy oraz parametrów surowców do niej wykorzystanych pozwoliła na stwierdzenie, że we wcześniejszych pracach podczas ustalania ilości surowców w recepturach pianek nie uwzględniono wody zawartej w napełniaczu, w związku z tym sumarycznie wprowadzano jej więcej jako środka porotwórczego do układu, niż wynikało z obliczeń, co skutkowało obniżeniem gęstości pozornej pianek.

Kolejny blok artykułów dotyczył zastosowania napełniacza pochodzenia zwierzęcego (skorup jaj kurzych) do wytwarzania kompozytów sztywnych pianek poliuretanowych -A5 (opartych na konwencjonalnych surowcach ropopochodnych), a w ramach pracy A6 zastosowania tego samego napełniacza do wytwarzania kompozytów sztywnych pianek poliuretanowych opartych na polioliu rzepakowym. W ramach tych prac Doktorantka wykazała znaczący wpływ udziału napełniacza pochodzenia zwierzęcego na właściwości sztywnych pianek poliuretanowych (opartych na surowcach petrochemicznych) jak również wskazała na realne możliwości zagospodarowania skorup jaj kurzych jako napełniaczy do wytwarzania biokompozytów sztywnych pianek poliuretanowych, możliwych do zastosowania m.in. w przemyśle kosmetycznym jako pumeksy kosmetyczne. Aplikację tą wstępnie potwierdziła badaniami cytotoksyczności.

Odporność pianek na rozwój bakterii jest właściwością pożądaną nie tylko w kosmetyce, ale również w budownictwie, chłodnictwie i motoryzacji. Z tego względu Autorka wykonała analizę adhezji bakterii do powierzchni wytworzonych pianek, w których zastosowała polioliol

roślinny, który sprzyja rozwojowi mikroorganizmów. Zauważyła, że rozwój bakterii jest ograniczony dla materiału referencyjnego – nie zawierającego biopoliolu w związku z wprowadzeniem napelniaczy ze skorup jaj, natomiast materiał wytworzony z zastosowaniem 50% ROP charakteryzował się znacznie niższą odpornością na rozwój mikroorganizmów. Wynik ten potwierdza wpływ dodatków naturalnych na strukturę i właściwości pianek poliuretanowych oraz wskazuje na możliwość wytwarzania pianek o właściwościach zbliżonych lub lepszych, w zależności od zastosowanego udziału surowców odnawialnych w porównaniu do materiałów niemodyfikowanych.

Najważniejsze konkluzje jakie przedstawione zostały w obszernym abstrakcie dysertacji to

- możliwe jest wytworzenie sztywnych pianek poliuretanowych z zastosowaniem surowców odnawialnych o właściwościach zbliżonych lub lepszych w porównaniu do pianek niemodyfikowanych dodatkami naturalnymi;
- wytworzono sztywne pianki poliuretanowe modyfikowane surowcami odnawialnymi a następnie wykonano szczegółową analizę zależności pomiędzy udziałem polioliu rzepakowego oraz rodzajem, rozmiarem i udziałem napelniaczy naturalnych a lepkością przedmieszki polioliowej, parametrami procesu spieniania a także budową chemiczną, strukturą i właściwościami termicznymi, fizyko-mechanicznymi i biologicznymi pianek.
- wyniki badań wskazują na duże możliwości zagospodarowania polioli rzepakowych oraz odpadów z przemysłu rolno-spożywczego do wytwarzania kompozytów sztywnych pianek poliuretanowych, których synteza jest korzystna zarówno ze względów ekologicznych jak i ekonomicznych;
- sztywne pianki poliuretanowe otrzymywane na bazie surowców odnawialnych mogą stanowić alternatywne materiały dla aplikacji przemysłowych, w szczególności przemysłu kosmetycznego, ale także budowlanego czy motoryzacyjnego.

Praca przedstawiona do oceny jest na bardzo wysokim poziomie naukowym. W trakcie lektury natknęłam się na kilka niedociągnięć. Są to przede wszystkim drobne błędy edycyjne, np.

- str. 17 w wersie 2 brakuje przecinka,
- str. 26 podpis pod rys. 3 został przesunięty na kolejną stronę,
- str. 31 – w drugim zdaniu 5 rozdziału brakuje „w”,
- str.33 w drugim zdaniu pod rys. 6 brakuje „do”,
- str. 37 - trzeci wers od dołu zamiast słowa „zburzenie” powinno być „zaburzenie”.

Ponad to Autorka w opracowaniu na rys. 7 (str. 34) używa jednostki lepkości $\text{mPa}\cdot\text{s}$, natomiast w pracy A1 rysunek 2, który przedstawia te same dane ma jednostkę $\text{Pa}\cdot\text{s}$. Na rysunkach 8 (str. 35) i 20 (str. 50) przedstawiających wyniki badań analizy termicznej oś Y opisana jest jako „Masa, %” co jest nie zgodne z powszechnie obowiązującymi jednostkami miar- przy takim opisie jednostką powinien być kg. Autorka stosując jednostkę „%” (poprawną dla tego badania) powinna opisać oś jako „Ubytek masy” lub „Zmiana masy”. Na str. 57 podpis pod rys. 26 przywołuje próbkę 25 php (A%_PUES25) a powinno być 25 php (A5_PUES25).

Chciałabym również w tym miejscu dopytać Doktorantkę o to, czy:

- po stwierdzeniu, że woda zawarta w napełniaczach naturalnych jest dodatkowym czynnikiem spieniającym powtórzyła badania dla kompozytów pianek poliuretanowych opisanych w pracy A1 i A2, uwzględniając w recepturach udział wody uwalnianej z dodatków roślinnych, jeżeli tak, to czy fakt ten wyeliminował zaburzenia struktury komórkowej oraz wzrost chłonności wody i zwiększoną kruchość biokompozytów, o których była mowa w publikacjach?

- czy zastanawiała się nad procesem recyklingu otrzymanych w swojej pracy materiałów?

Powyższe uwagi nie wpływają w istotny sposób na moją bardzo wysoką i pozytywną ocenę pracy doktorskiej pani mgr inż. Mileny Leszczyńskiej. Chciałabym zwrócić uwagę na fakt, że Doktorantka ma już bardzo duży dorobek naukowy, na który składa się 30 współautorskich publikacji. Wynik ten świadczy o tym, że jest Ona doświadczonym badaczem, potrafi odpowiednio dobrać zestaw metod wytwarzania biokompozytów i technik badawczych, na podstawie optymalnego planu badawczego. Pozwoliło to na wytworzenie biokompozytów sztywnych pianek poliuretanowych na bazie surowców odnawialnych oraz precyzyjną ocenę ich właściwości. Prace Pani Mileny Leszczyńskiej jak i Zespołu, w którym pracuje, mają istotne znaczenie dla pogłębienia wiedzy w obszarze biokompozytów poliuretanowych. Należy również zaznaczyć, że Autorka rozprawy wykazała się szeroką wiedzą specjalistyczną w tym obszarze, co potwierdziła umiejętnością poprawnego sformułowania celu i prowadzenia badań naukowych, opracowania i prezentacji wyników badań doświadczalnych oraz wyciągania właściwych wniosków z przeprowadzonych badań.

Po zapoznaniu się z przedstawionymi do oceny materiałami mogę stwierdzić, że rozprawa spełnia z nawiązką wymogi stawiane pracom doktorskim przez „Ustawę o stopniach

naukowych i tytule naukowym” i wnoszę o dopuszczenie Pani mgr inż. Mileny Leszczyńskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego, w tym publicznej obrony rozprawy doktorskiej.

Renata Urbieka



Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny
Katedra Technologii Materiałowych
Adres: al. Piastów 19, 70-310 Szczecin,
NIP 852-254-50-56, Tel. 091 449 47 79, Fax. 091 449 43 56 , www.ktm.edu.pl

Dr hab. inż. Elżbieta Piesowicz, prof.ZUT
Wydział Inżynierii Mechanicznej
i Mechatroniki
Zachodniopomorskiego Uniwersytetu
Technologicznego w Szczecinie

Szczecin 2021-10-12

WNIOSEK O WYRÓŻNIENIE
rozprawy doktorskiej mgr. inż. Mileny Leszczyńskiej pt. „Sztywne pianki poliuretanowe
otrzymywane z zastosowaniem surowców odnawialnych”

wykonanej na Wydziale Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej,
której promotorem jest prof. dr hab. inż. Joanna Ryszkowska i promotorem pomocniczym
dr Leonard Szczepkowski.

Niniejszym wnioskuję do Wysokiej Rady Naukowej Dyscypliny Inżynieria Materiałowa na Wydziale Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej o przyznanie wyróżnienia przedłożonej mi do recenzji rozprawie doktorskiej Pani mgr inż. Mileny Leszczyńskiej, pt. „Sztywne pianki poliuretanowe otrzymywane z zastosowaniem surowców odnawialnych”. Tematyka badawcza pracy doktorskiej stanowi ważną część badań nad wytworzeniem sztywnych pianek poliuretanowych 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. Doktorantka zajęła się również charakterystyką struktury otrzymanych materiałów jak i opisała wpływ wybranych napełniaczy naturalnych na właściwości użytkowe otrzymanych biokompozytów. Prowadzenie takich badań ma ogromne znaczenie dla wielu gałęzi przemysłu w tym przemysłu budowlanego, maszynowego, energetycznego, medycznego a przede wszystkim kosmetycznego. Ponadto na wyróżnienie zasługuje wysoki (ponad przeciętny) poziom badań z zakresu materiałów poliuretanowych oraz biegłość i wnikliwość Doktorantki w interpretacji szeregu wyników. Potwierdzeniem doskonałego warsztatu badawczego z pewnością jest lista 30 publikacji wydanych w czasopismach JCR o łącznym współczynniku wpływu ($IF= 65,942$), w których Pani Leszczyńska jest pierwszym (9 pozycji) lub drugim autorem (9). Na uwagę również zasługuje lista 3 przyznanych patentów polskich, których jest współautorką, co jest dowodem na innowacyjny charakter prowadzonych prac.

Podsumowując, moim zdaniem praca Pani mgr inż. Mileny Leszczyńskiej jest bardzo dobra i wyraźnie przewyższa wymogi stawiane pracom doktorskim w zakresie nauk technicznych.

Z wyrazami szacunku

Dr hab. inż. Elżbieta Piesowicz, prof. ZUT

Elżbieta Piesowicz