

Szczecin, 11.12.2023 r.

dr hab. inż. Krzysztof Kowalczyk, prof. ZUT
Katedra Technologii Chemicznej Organicznej
i Materiałów Polimerowych
Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej
Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr. inż. Dominika Wołosza
pt. „Badania nad syntezą i właściwościami poliuretanów bezizocyjanianowych”**

Recenzję przygotowano w odpowiedzi na uchwałę RNDICH.9-3.2023 Rady Naukowej Dyscypliny Inżynieria Chemiczna Politechniki Warszawskiej (z dn. 26.09.2023) o powołaniu mnie w roli recenzenta w postępowaniu o nadanie stopnia naukowego doktora p. mgr. inż. Dominikowi Wołoszowi w dziedzinie nauk inżynieryjno-technicznych w dyscyplinie Inżynieria chemiczna.

Recenzja składa się z punktów dotyczących opisu sylwetki naukowej Doktoranta, formalnej i merytorycznej oceny rozprawy doktorskiej, uwag recenzenta oraz wniosków końcowych.

1. Sylwetka naukowa Doktoranta

Zgodnie z przedstawioną mi rozprawą doktorską i dodatkowymi dokumentami p. mgr inż. Dominik Wołosz jest absolwentem Politechniki Warszawskiej, w której to na Wydziale Chemicznym (kierunek studiów: Technologia chemiczna) uzyskał tytuły zawodowe inżyniera (2018 r.) i magistra inżyniera (2019 r.). Zrealizowane przez Niego prace dyplomowe dotyczyły materiałów polimerowych (w tym poliuretanowych), a ich opiekunem był prof. dr hab. inż. Paweł Parzuchowski. W czerwcu 2023 r. został zatrudniony w Katedrze Chemii i Technologii Polimerów (WCh, PW) jako asystent naukowo-dydaktyczny.

Doktorant jest autorem i współautorem 12 publikacji naukowych opublikowanych, w czasie trwania doktoratu, w 9 czasopismach anglojęzycznych (notowanych w JCR), dla których sumaryczny IF=57,7 (minimalnie IF=1,7). Wszystkie znajdują się w wykazie czasopism stanowiącym załącznik do Komunikatu Ministra Edukacji i Nauki z dnia 17 lipca 2023 r. (punktacja 100 i 140 pkt.). Ponadto, siedem razy osobiście zaprezentował wyniki swoich

badania na sympozjach i konferencjach naukowych, odbył dwa staże naukowe (Francja, Niemcy) oraz kierował dwoma projektami i był współuczestnikiem dziewięciu innych projektów badawczych. W 2023 r. Doktorant uzyskał stypendium programu „Start” (FNP). Podług przedstawionych mi dokumentów, nie jest On (współ)autorem zgłoszeń patentowych i patentów.

2. Ocena formalna rozprawy doktorskiej

Przedstawiona mi do oceny rozprawa doktorska liczy 207 stron i poza informacjami o Doktorancie zawiera rozdziały obejmujące przegląd literaturowy, związany z tematyką rozprawy doktorskiej („Wprowadzenie”), zdefiniowany cel naukowy i plan badań, przewodnik po publikacjach Doktoranta stanowiących osiągnięcie naukowe, podsumowanie przeprowadzonych badań, kopie publikacji wchodzących w skład osiągnięcia naukowego, oświadczenia ich współautorów oraz spis literatury. Rozprawa została złożona przed upływem 4 lat od momentu przyjęcia Doktoranta do szkoły doktorskiej.

Rozdział pt. „Wprowadzenie” obejmuje 27 stron tekstu, schematów i rysunków, i przedstawia pokrótce – acz w wystarczającym zakresie – ogólny i aktualny stan wiedzy w zakresie chemii i technologii poliuretanów, głównie termoplastycznych, oraz poli/oligoureтанowych zagęstników asocjacyjnych. W rozdziale poruszono także tematykę otrzymywania, bez użycia izocyjanianów, związków z grupami uretanowymi. Zawarto także krótką informację o wybranych „zielonych” monomerach wykorzystywanych w syntezie poli- i oligoureтанów. Bezpośrednio związanym z tym rozdziałem jest spis literatury, który w sumie obejmuje 214 pozycji, z czego 204 jest przytoczonych we „Wprowadzeniu”. Pozytywnie oceniam, że przedstawiony przez Doktoranta stan wiedzy odnosi się także do jego dwóch publikacji, które nie wchodzą w zakres rozprawy doktorskiej.

Cel naukowy badań oraz sposób ich realizacji Doktorant ogólnie, a następnie szczegółowo, opisał na str. 51 i 52 rozprawy. Koresponduje to z kolejną jej częścią, jaką jest przewodnik po wybranych publikacjach naukowych Doktoranta (o symbolach od P1 do P6). Zostały one omówione w podrozdziałach dot. termoplastycznych poli(węglano-uretanów) (dwa podrozdziały dot. P1-P4) oraz zagęstników asocjacyjnych pochodnych poli(hydroksyuretanów) (jeden podrozdział dot. P5 i P6). Przewodnik składa się z 47 stron i zawiera stosunkowo szczegółowy opis badań i ich wyników, które poparte są najważniejszymi schematami, rysunkami i tabelami wyekstrahowanymi z analizowanych publikacji P1-P6. Pozytywnie oceniam stosowanie przez Doktoranta w całym przewodniku symboli związków chemicznych, metod badawczych i parametrów charakterystycznych, których lista znajduje się na str. 21 i 22.

Ponadto, w przewodniku zachowano oryginalną numerację schematów, rysunków i tabel umożliwiającą ich łatwe odnalezienie w określonej publikacji.

W kolejnej części rozprawy w dziewięciu punktach podsumowano przeprowadzone badania (str. 101 i 102) wskazując na prawdziwość przyjętych tez i realizację założonych celów. Następnie przedstawiono oryginalne wersje publikacyjne 6 artykułów (P1-P6; str. 105-183) stanowiących osiągnięcie naukowe Doktoranta. We wszystkich publikacjach jest On jednocześnie pierwszym i korespondencyjnym współautorem (praca P2 jest monoautorska). Przedstawienie ich w wersji kolorowej (rysunki) znacząco ułatwiło ich lekturę.

Na stronach 187-195 rozprawy przedstawiono kopie oświadczeń Doktoranta oraz 6 współautorów publikacji (P1, P3-P6) o wkładzie wniesionym w ich powstanie. Bezsprzecznie wskazują one na dominujący udział Doktoranta w przygotowaniu koncepcji badań, ich wykonaniu, analizie wyników i zredagowaniu manuskryptów. Jedyny zarzut formalny należy podnieść w wypadku oświadczenia dot. prof. E. Elsnera. Recenzent przyjmuje, że w obliczu Jego śmierci rzeczony oświadczenie nie jest wymagane, a tym bardziej nie jest dopuszczalne przedstawienie imiennego oświadczenia prof. E. Elsnera podpisanego przez współpracownika.

Podsumowując, formalna ocena rozprawy doktorskiej wypada pozytywnie i nie wnoszę do niej znaczących zastrzeżeń.

3. Ocena merytoryczna rozprawy doktorskiej

Celem rozpatrywanej rozprawy doktorskiej było opracowanie metod syntezy – bez użycia izocyjanianów – oraz charakterystyka termoplastycznych poli(węglano-uretanów) (NIPCU) i amfifilowych wodorozpuszczalnych poliuretanów o cechach zagęstników asocjacyjnych (IFHEUR). Pierwszy obszar badań zrealizowany został z wykorzystaniem węgla dimetylu (artykuły P1, P2) lub węgla etylenu (P3, P4) poddanych reakcjom z różnymi „naturalnymi” i syntetycznymi diaminami i diolami (w tym oligo(węglanodiolami)) o strukturze alifatycznej lub aromatycznej. Natomiast IFHEUR wytwarzano z użyciem (jako substratów początkowych) CO₂ i eteru diglicydylowego glikolu poli(etylenowego). Ogólnie w badaniach wykorzystywano reakcje aminolizy, transuretanizacji/polikondensacji oraz poliaddycji, przy czym kładziono nacisk na stosowanie technik minimalizujących użycie rozpuszczalników organicznych i „termicznie bezpiecznych” (np. prowadzono reakcje w stopie w reaktorze dwuślimakowym). Jednocześnie zabiegano o maksymalizację udziału „zielonych” komponentów w NIPCU i IFHEUR (CO₂/węglany, diamina tłuszczowa, diaminobutan). Wytworzone materiały bardzo

szczegółowo zanalizowano pod kątem struktury cząsteczkowej i nadcząsteczkowej, masy molowej i polidispersji, właściwości termicznych (T_g, parametry procesów topnienia i krystalizacji, termostabilność), mechanicznych (twardość, wytrzymałość na rozciąganie) i reologicznych (z zastosowaniem reometrów rotacyjnego i oscylacyjnego). Podjęto także próby wyjaśnienia mechanizmów wybranych reakcji chemicznych występujących (lub mogących wystąpić) podczas przeprowadzonych syntez. Przedstawione w artykułach P1-P6 cele i koncepcje badań, sposób ich realizacji, kolejność przedstawienia wyników badań i sposób ich interpretacji są sensowne, jednolite i - z nielicznymi wyjątkami (dot. IFHEUR) - bardzo kompleksowe. Kolejność przedstawionych prac (P1-P6) nie budzi zastrzeżeń. Na pochlebną opinię zasługują także obszernie suplementy do artykułów zawierające opisy użytej aparatury, warunki procesowe i wiele szczegółowych wyników badań.

Omówione w rozprawie doktorskiej badania są bezsprzecznie zgodne z aktualnymi trendami w zakresie eliminacji izocyjanianów z procesów wytwarzania termoplastycznych poliuretanów i ich pochodnych (tj. poliuretanów z grupami estrowymi, eterowymi, mocznikowymi, węglanowymi), wliczając w to także zagęstniki poliuretanowe. Należy tutaj zaznaczyć, iż rozprawa doktorska ma charakter podstawowo-technologiczny, gdyż oprócz syntezy założonych NIPCU i IFHEUR zbadano ich właściwości użytkowe (cechy wytrzymałościowe, termiczne, reologiczne). Co ważne, Doktorant podjął się próby (uwzględniłem, że z dobrym skutkiem) powiązania wyników badań tych właśnie cech ze strukturą cząsteczkową i nadcząsteczkową otrzymanych NIPCU i IFHEUR. Dodatkowo, choć w ograniczonym zakresie, próbował on porównać wytworzone materiały poliuretanowe z produktami komercyjnymi. Jako mankament pracy uznaję, że skład, sposób wytwarzania i zastosowanie NIPCU i IFHEUR nie zostały zgłoszone do ochrony patentowej. Pomimo użycia przymiotników typu *innovacyjne* i *unikalne* odnośnie opracowanych NIPCU i IFHEUR (np. str. 51) w rozprawie brak jest informacji o zgłoszeniach patentowych lub patentach (współ)autorstwa Doktoranta.

Niniejszym, proszę Doktoranta o ustosunkowanie się do poniższych pytań:

a) Doktorant stwierdził (str. 54), że w ramach P1 po raz pierwszy zbadano octan cynku jako katalizator metoksykarbonylowania alifatycznych diamin. Jak się to ma do poniższego zapisu?

„Zn(OAc)₂, one of the most efficient homogeneous catalysts for alkoxycarbonylation of amines with organic carbonates, showed the best catalytic activity for the synthesis of aromatic carbamate [...]. In the catalytic methoxycarbonylation of alkyl amines with DMC, the transformation of Zn(OAc)₂ coordination mode can activate DMC that favors the following

reaction with amines". (L. Zhang et al. „Methoxycarbonylation of 1,6-hexanediamine with dimethyl carbonate to dimethylhexane-1,6- dicarbamate over Zn/SiO₂ catalyst", RSC Advances 6 (2016) 51446, DOI: 10.1039/c6ra08492c)

b) Doktorant użył stwierdzenia (str. 74): „*Duża sztywność i elastyczność NIPCU_DAH_60...*”. Jak to należy rozumieć?

c) Doktorant napisał (str. 83) „[...] *zagęszczacze asocjacyjne dla wodorozcieńczalnych farb i powłok*”. Czy zagęstniki rzeczywiście stosuje się do powłok i co Doktorant rozumie pod pojęciem powłok wodorozcieńczalnych?

d) Doktorant napisał (str. 86): „*Konwersja cyklicznych grup węglanowych znacznie wzrosła, gdy temperatura syntezy została zwiększona ze 100 °C do 120 °C [...] dlatego też udowodniono, że proces REX przeprowadzany w 120 °C zapewniał optymalną konwersję grup funkcyjnych, bez ryzyka wystąpienia reakcji ubocznych*”.

Na jakiej podstawie Doktorant stwierdził, że optymalna temp. procesu to 120°C, jeśli wykonał badania tylko przy dwóch wartościach temp.? Może zwiększenie temp. w trakcie procesu reaktywnego wytlączania, w miarę wzrostu lepkości stopu, dałoby lepsze rezultaty (pod względem właściwości produktu, a na pewno pod względem ekonomiczności procesu, który trwa 2 h).

e) Doktorant napisał (str. 87): „*Ze względu na to, że otrzymane IFHEUR zawierały także niewielkie stężenie wolnych grup aminowych, znaczna część makrocząsteczek była również zakończona hydrofobowymi grupami końcowymi, pochodzącymi z PRIAMINE 1075.*”

Według tabeli 2 (P5, str. 164) zawartość wspomnianych grup wynosiła nawet 2.1 % mol. Podobnie w P6 (str. 178) znajduje się zapis, że na podstawie widm FTIR stwierdzono obecność nieprzereagowanej aminy w IFHEUR. Czy wiadomo, jaka była jej rzeczywista zawartość? Jakie było pH testowanych roztworów IFHEUR? Czy wg Doktoranta obecność grup aminowych (P5) i wolnej aminy w IFHEUR (P6) może mieć wpływ na właściwości dyspersji polimerowych zagęszczonych otrzymanymi IFHEUR? Czy zbadano wpływ wymuszonej zmiany pH roztworu wodnego IFHEUR na jego właściwości reologiczne?

f) Doktorant stwierdził (str. 90 i 91):

- „[...] *właściwości reologiczne roztworów IFHEUR otrzymanych na bazie „krótszego” segmentu hydrofilowego (PRE_1.2) zbadano dla stężenia 10%wag. Zatem efekt rozcieńczenia musiał*

zostać uwzględniony podczas interpretacji efektu asocjacji w porównaniu z 20% wag roztworami IFHEUR uzyskanymi na bazie PRE_1.1

oraz

- *„W przypadku roztworu wodnego PRE_1.2_PRI(1.0) o stężeniu 10% wag, odległość między sąsiednimi micelami była zbyt duża, aby utworzyć połączenia międzycząsteczkowe, co doprowadziło do powstania pojedynczych micel, powodujących znaczny spadek η w porównaniu do PRE_1.2_PRI(1.2).”*

Wskazuje to, że efekt/zdolność zagęszczania może zaniknąć przy mniejszych stężeniach niż 10% wag. IFHEUR. Zatem, czy zbadano właściwości reologiczne IFHEUR w bardziej rozcieńczonych roztworach? HEUR stosowane są zazwyczaj w ilości do 1 cz. wag. s. m./100 cz. wag. całej kompozycji wodorozcieńczalnej (farby, lakiery) co daje stężenie zagęstnika w fazie wodnej rzędu 2-2,5% wag. (uwzględniając zawartość wody w kompozycjach powłokowych na poziomie 50-40% wag.).

g) Znane są silne interakcje HEUR z dyspersjami polimerowymi i innymi składnikami farb i lakierów wodorozcieńczalnych (np J. Koleske, „Paint and Coating Testing Manual”, ASTM, Filadelfia 1995 (str. 278), pozycja [42] w P6 lub doi: 10.1021/acs.langmuir.8b01711). Czy w obliczu tego testowano IFHEUR (P5, P6) w wodorozcieńczalnych układach polimerowych lub chociażby w wodnych zawiesinach napelniacza/ napelniaczy?

h) Doktorant stwierdził (str. 102), że w pracach P5 i P6 zaprezentowano „nową klasę wodorozcieńczalnych zagęszczaczy asocjacyjnych”. Proszę wyjaśnić, czy otrzymane IFHEUR były wodorozpuszczalne (jak to wskazano w celu badań na str. 52) czy wodorozcieńczalne?

4. Uwagi recenzenta

Poniżej przedstawiam moje uwagi odnośnie recenzowanej rozprawy doktorskiej.

a) Doktorant stwierdził (str. 58), że M_n dla wyszczególnionej grupy alifatycznych NIPCU wynosił od 7000 do 18000 g/mol i odniósł się do tabeli 2 (P1). Jednak we wspomnianej tabeli nie ma podanych danych dot. M_n . Natomiast wartości M_n są jednocześnie podane w tabeli 1 i tabeli 3 (dublowanie wyników w ramach jednego artykułu) i zawierają się w zakresie 7000-15000 g/mol lub 5000-17000 g/mol (w zależności od metody). Ponadto zwracam uwagę Doktorantowi, że wielokrotnie nieprawidłowo w rozprawie podaje wartości danego parametru, oznaczone jedynie dla dwóch różnych próbek/materiałów, w formie zakresu wartości. Dla przykładu M_n dla

NIPCU 3d0 i 3e (P1) podano jako „4000-10000 g/mol” (str. 58)), zaś temp. zeszklenia dla tych dwóch aromatycznych NIPCU podano jako „11-68°C” (str. 59).

b) Doktorant stwierdził (str. 60), że w P1 otrzymano materiały, których wartości wytrzymałości na rozciąganie (43 MPa) i odkształcenia przy zerwaniu (700%) były porównywalne do komercyjnych PCU (47 MPa/500% i 49 MPa/600%). Nie jest to zgodne z zapisem w oryginalnym tekście P1 (s.115) mówiącym, że otrzymane materiały miały porównywalną wytrzymałość, ale większe wydłużenie względem materiałów komercyjnych. Poza tym uważam, że zrównywanie wytrzymałości na rozciąganie - bez podania wartości odchylenia standardowego - rzędu 43 MPa (materiały autora) z wartościami 47 i 49 MPa (produkty handlowe) nie powinno mieć miejsca.

c) Doktorant stwierdził (str. 91), że „[...] niewielkie rozrzedzanie ścinaniem zostało zauważone dopiero dla dużych wartości $\dot{\gamma}$ (ok. 100 s^{-1})”. Zwracam uwagę Doktorantowi, że pojęcie dużych sił ścinających (dla zagęstników HEUR i innych) dotyczy wartości od 1000 s^{-1} (do nawet $100\,000 \text{ s}^{-1}$) (np. J. Koleske, „Paint and Coating Testing Manual”, ASTM, Filadelfia 1995 (str. 270)).

d) Doktorant stwierdził (str. 91): „Obszar plateau, charakterystyczny dla płynów newtonowskich, był coraz węższy dla IFHEUR...”. Zwracam uwagę Doktorantowi, że krzywe lepkości cieczy newtonowskich nie mają plateau rozumianego jako poziomy odcinek krzywej (dla nich lepkość nie jest zmienną zależną, lecz współczynnikiem proporcjonalności we wzorze modelu Newtona).

e) Rysunek 7 w P2 (str. 128) jest nieprawidłowo opisany i wskazuje, że pokazano na nim zależność wytrzymałości na rozciąganie (oś y: Tensile strength) od wydłużenia przy zerwaniu (oś x: Elongation at break). Wykres ten (w takiej postaci) nie ma sensu fizycznego, gdyż wydłużenie przy zniszczeniu występuje – dla danego materiału i warunków badania – tylko przy jednej określonej wartości naprężenia. Podpis pod rysunkiem też jest nieprawidłowy (jest: „The strain-stress curves...”, a winno być: „The stress-strain curves...”). Na str. 67 błędnie opisano wspomniany wykres (jako „krzywe odkształcenie-naprężenie”). Podobnie, błędny opis osi wykresu znajduje się w P3 (Rysunek 5, str. 144).

f) Doktorant w całej rozprawie stosuje pojęcie „zagęszczacz”. Według publikacji „Farby i kleje wodorozcieńczalne” (T. Spychaj, S. Spychaj, WNT, Warszawa 1996), która jest jak dotychczas jedyną wydaną w j. polskim kompleksową monografią dot. tego rodzaju materiałów, środki zagęszczające określa się krótko mianem „zagęstników”.

g) Stosowana przez Doktoranta pisownia polskich nazw związków chemicznych jest nieprawidłowa i ma formę kalki z j. angielskiego. Zamiast np. bis(metylo karbaminianów) oraz bis(fenylo karbaminianów) (str. 34 i inne) winno być bis(metylokarbaminianów) itp., zamiast poli(estro uretany) (str. 41) winno być poli(estro-uretany) lub poli(estrouretany), a zamiast poli(hydroksy-uretanów) (m.in. str. 82) winno być poli(hydroksyuretanów).

h) Pozostałe błędy merytoryczne, językowe i redakcyjne:

- rozdzielono właściwości mechanicznych i termicznych od wł. fizycznych (str. 27);
- lapsus: „*gumopodobne makrocząsteczki*” (str. 30);
- zamieniono w tekście symbole Scheme 6(a) i Scheme 6(b) (str. 34);
- „*diaminotuluen*” (str. 35);
- opisanie schematu reakcji jako „*Bezrozpuszczalnikowa synteza[n.m]-PUR...*” (Schemat 10, str. 38);
- „*bisfenol A*” (str. 45).

5. Wnioski końcowe

Po przeanalizowaniu rozprawy doktorskiej mogę stwierdzić, że założone w niej cele zostały zrealizowane w sposób rzetelny, a uzyskane rezultaty stanowią osiągnięcie naukowe wnoszące znaczący wkład w rozwój dyscypliny Inżynieria chemiczna w zakresie chemii i technologii polimerów.

W mojej ocenie, recenzowana praca doktorska spełnia wymogi określone w art. 13 ustawy o stopniach i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki z dnia 14 marca 2003 r. (Dz. U. z 2016 r. poz. 882 i 1311 z późn. zmianami). W związku z tym wnioskuję o dopuszczenie p. mgr. inż. Dominika Wołosza do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Ponadto, przedstawiona mi do ocena rozprawa doktorska zawiera istotne elementy nowości naukowej i praktycznej, i została zrealizowana na ponadprzeciętnym poziomie merytorycznym. Uwzględniając znaczący dorobek publikacyjny Doktoranta (suma punktów ministerialnych za publikacje przedstawione w rozprawie doktorskiej: 720) wnioskuję do Rady Naukowej Dyscypliny Inżynieria Chemiczna Politechniki Warszawskiej o jej wyróżnienie.