**AGH**AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA
IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE

Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki

KATEDRA BIOMATERIAŁÓW I KOMPOZYTÓW**Dr hab. inż. Kinga Pielichowska, prof. AGH**

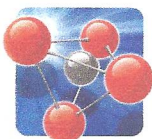
Kraków, 4.12.2023

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

Praca doktorska Pana mgr inż. Dominika Wołosza pt. „Badania nad syntezą i właściwościami poliuretanów bezizocyjanianowych” została wykonana na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej. Promotorem pracy był Pan prof. dr hab. inż. Paweł Parzuchowski, a promotorem pomocniczym Pani dr inż. Magdalena Mazurek-Budzyńska.

Znaczenie problematyki

Tematyka przedstawionej do oceny pracy doktorskiej związana jest z opracowaniem metod syntezy bezizocyjanianowych poliuretanów (PUR, NIPU – ang. non-isocyanate polyurethanes), pozwalających na ograniczenie stosowanie diizocyjanianów oraz fosgenu, który jest używany do syntezy tychże diizocyjanianów. Poliuretany należą do polimerów produkowanych na skalę światową w znacznych ilościach, co związane jest z ich zróżnicowanymi właściwościami pozwalającymi na stosowanie w różnych obszarach życia codziennego, techniki i medycyny. Z PUR otrzymuje się szereg materiałów o zgoła odmiennych właściwościach i przeznaczeniu, jak np. pianki PUR sztywne i elastyczne, materiały elastomerowe i powłokowe (lakiery, farby proszkowe) lub materiały implantacyjne (kleje tkankowe, wypełnienia ubytków tkanki kostnej). Tak szeroki możliwy zakres zastosowań oraz zróżnicowanie właściwości możliwe jest dzięki użyciu do syntezy różnych monomerów wyjściowych oraz różnych metod syntezy. Podstawową metodą

**WIMiC****Akademia Górniczo-Hutnicza | Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki
Katedra Biomateriałów i Kompozytów**al. A. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków,
tel. +48 12 617 44 47, fax +48 12 12 617 33 71
e-mail: biomat@agh.edu.pl

otrzymywania poliuretanów jest klasyczna poliaddycja migracyjna, gdzie głównymi substratami są izocyjaniany i poliole. Stosowanie wielofunkcyjnych izocyjanianów nastręcza szeregu trudności ze względu na dużą reaktywność grupy izocyjanianowej (duża wrażliwość na wilgoć, łatwość wchodzenia w reakcje uboczne). Ponadto dwa z najpowszechniej wykorzystywane do syntezy PUR izocyjaniany aromatyczne (TDI, MDI) klasyfikowane są jako substancje rakotwórcze, mutagenne i reprotoksyczne. Kolejnym powodem, dla którego dąży się do ograniczenia stosowania izocyjanianów jest fakt, iż otrzymuje się je z fosgenu, który jest gazem silnie trującym i duszącym. W świetle przedstawionych informacji, wybór tematyki badawczej recenzowanej pracy jest jak najbardziej uzasadniony i wpisuje się w aktualne trendy badawcze w obszarze chemii i technologii polimerów (poliuretanów).

Układ rozprawy doktorskiej i zastosowane piśmiennictwo

Rozprawa doktorska Pana mgr inż. Dominika Wołosza została przygotowana w postaci cyklu publikacji wraz z opisem; praca jest bardzo obszerna i liczy łącznie 207 stron. Ponadto do dokumentacji przesłanej na płycie CD dołączony został suplement do rozprawy doktorskiej stanowiący 201 stronicowe zestawienie materiałów uzupełniających do publikacji stanowiących podstawę rozprawy doktorskiej. Na cykl publikacji będących podstawą do nadania stopnia naukowego doktora składa się sześć publikacji: [P1] D. Wołosz, P. G. Parzuchowski, A. Świdarska, Synthesis and characterization of the non-isocyanate poly(carbonate-urethane)s obtained via polycondensation route, *European Polymer Journal*, 2021, 155, 110574; [P2] D. Wołosz, Non-isocyanate Aliphatic-Aromatic Poly(carbonate-urethane)s – an Insight into the Transurethanization Reactions and Structure-Property Relationships, *International Journal of Molecular Sciences*, 2022, 23(19), 10999; [P3] D. Wołosz, P. G. Parzuchowski, K. Rolińska, Environmentally friendly synthesis of urea-free poly(carbonate-urethane) elastomers, *Macromolecules*, 2022, 55 (12), 4995-5008; [P4] D. Wołosz, P. G. Parzuchowski, Biobased non-isocyanate poly(carbonate-urethane)s of exceptional strength and flexibility, *Polymer*, 2022, 254, 125026; [P5] D. Wołosz, A. M. Fage, P. G. Parzuchowski, A. Świdarska, R. Brull, Reactive extrusion synthesis of bio-based isocyanate-free hydrophobically modified ethoxylated urethanes with pendant hydrophobic groups, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2022, 10 (35), 11627-11640; [P6] D. Wołosz, A. M. Fage, P. G. Parzuchowski, A. Świdarska, R. Brull, P. Elsner, Sustainable associative thickeners based on hydrophobically modified ethoxylated poly(hydroxy-urethane)s end-capped by long alkyl chains, *Progress in Organic Coatings*, 2023, 179, 107514. Należy zauważyć, że prace zostały opublikowane w uznanych czasopismach o zasięgu międzynarodowych o wysokim współczynniku wpływu. Doktorant we wszystkich pracach był pierwszym autorem, a w jednej z nich jedynym

autorem. Praca doktorska składa się z dziewięciu głównych rozdziałów. W początkowych rozdziałach pracy przedstawiony został życiorys naukowy Doktoranta oraz wykaz skrótów, a następnie zaprezentowano wprowadzenie literaturowe do pracy. W rozdziale czwartym przedstawiono cel prowadzonych prac badawczych oraz zaprezentowano strategię przeprowadzonych badań. Kolejny, piąty rozdział stanowi przewodnik po publikacjach przedstawiający skrótowo uzyskane na poszczególnych etapach badań wyniki. W szóstym rozdziale zaprezentowano podsumowanie wyników prac badawczych. Rozdział siódmy zawiera zestawienie publikacji naukowych stanowiących podstawę rozprawy doktorskiej, rozdział ósmy oświadczenia współautorów, a rozdział dziewiąty to wykaz cytowanej literatury naukowej.

Wprowadzenie literaturowe do pracy doktorskiej obejmuje 27 stron i zawiera podstawowe informacje dotyczące problematyki badawczej poruszanej w niniejszej pracy. Pierwszy podrozdział tej części pracy poświęcony został wprowadzeniu do chemii i technologii poliuretanów – przedstawiono informacje dotyczące poliuretanów, ich budowy, stosowanych klasycznych metod otrzymywania oraz stosowanych surowców, z uwzględnieniem wpływu budowy chemicznej poszczególnych substratów na wybrane właściwości PUR. Rozdział 3.2 poświęcony został omówieniu termoplastycznych elastomerów poliuretanowych, stanowiących istotny segment rynku elastomerów PUR, a podrozdział 3.3 etoksylovanym poliuretanom modyfikowanym hydrofobowo o właściwościach amfifilowych, które z kolei stosowane są jako zagęszczacze asocjacyjne dla wodorozcieńczalnych farb i powłok. Podrozdział 3.4, najbardziej obszerny, dotyczy tzw. poliuretanów bezizocyjanianowych (NIPU). W podrozdziale tym omówiono metody syntezy bezizocyjanianowych PUR z wykorzystaniem polikondensacji (transuretanizacji) stosując jako substraty organiczne (bis)karbaminiany oraz małowartościowe α,ω -diole i oligodiole; syntezę NIPU z wykorzystaniem poliaddycji stopniowej polegającej na aminolizie najczęściej 5- lub 6-członowych bis(cyklicznych węglanów) za pomocą alifatycznych diamin; syntezę alifatycznych liniowych NIPU metodą polimeryzacji z otwarciem pierścienia (ROP) alifatycznych cyklicznych uretanów w obecności odpowiednich katalizatorów. W ostatnim podrozdziale tej części pracy omówiono tzw. „zielone” monomery wykorzystywane do syntezy NIPU, które stosowano do syntezy w ramach realizacji niniejszej pracy doktorskiej.

Część literaturowa stanowi dobrze opracowane zestawienie informacji dotyczących zarówno klasycznych metod otrzymywania PUR, jak i innych metod syntezy tej grupy polimerów, które mogą prowadzić do otrzymania związków wielkocząsteczkowych o zbliżonej budowie i właściwościach, ale bez konieczności stosowania toksycznych dla zdrowia ludzkiego i środowiska naturalnego substratów. Ta część pracy jest rzeczowym i kompetentnym wprowadzeniem do zagadnień i problemów poruszanych w dalszych rozdziałach pracy. Wykaz literatury liczy 214 pozycji. Należy zwrócić uwagę, że Doktorant

pisząc pracę korzystał głównie z najnowszych doniesień literaturowych opublikowanych w uznanych czasopismach anglojęzycznych w ostatniej dekadzie, ale i również ze starszych, co potwierdza bardzo dobrą znajomość zagadnień związanych z syntezą poliuretanów. Dobór źródeł literaturowych jest w pełni poprawny i zgodny z omawianą tematyką badawczą.

Praca napisana jest poprawnym językiem, uwagę zwraca bardzo staranna strona edytorska pracy. Należy podkreślić, że ilość błędów edytorskich jak na tak obszerną pracę jest bardzo mała. W odniesieniu do tej części pracy nasuwają się pewne uwagi:

- Str. 28: „przyczyniając się także do zwiększenia stężenia wiązań wodorowych w mikrostrukturze PUR” – czy można mówić o stężeniu wiązań wodorowych?
- Ponadto, określenia „mikrostruktura” używa się raczej do opisu materiału w skali mikrometrycznej; w odniesieniu do budowy (makro)cząsteczek powinno się stosować termin „struktura”.

Cel pracy i zastosowana metodyka badawcza

Zasadniczym celem pracy było „było opracowanie metod syntezy materiałów PUR ograniczających stosowanie fosgenu oraz diizocyjanianów”. Zakres realizowanych prac badawczych obejmował:

- przegląd literatury naukowej dotyczącej w materiałów poliuretanowych i metod ich otrzymywania, w szczególności bezizocyjanianowych PUR;
- badania procesu syntezy oraz struktury i właściwości alifatycznych, alifatyczno-alicyklicznych i alifatyczno-aromatycznych termoplastycznych bezizocyjanianowych poli(węglano-uretanów) (NIPCU) na drodze polikondensacji (transuretanizacji) (wyniki badań zawarto w publikacjach [P1]–[P4]);
- badania procesu syntezy oraz struktury i właściwości bezizocyjanianowych etoksyloowanych poli(hidroksy-uretanów) modyfikowanych hydrofobowo (IFHEUR) otrzymywanych z ditlenku węgla i bio-diaminy tłuszczowej (PRIAMINE 1075) na drodze poliaddycji oraz reaktywnego wytlaczania (REX); dokonano również analizy możliwości zastosowania wodnych roztworów bezizocyjanianowych etoksyloowanych poli(hidroksyuretanów) modyfikowany hydrofobowo (IFHEUR) jako zagęszczaczy asocjacyjnych (wyniki badań zawarto w publikacjach [P5] i [P6]).

Ponadto, w ramach realizacji pracy doktorskiej prowadzono badania w kierunku osiągnięcia szczegółowych celów, jak np. wykorzystanie „zielonych” monomerów (CO_2 , PRIAMINE 1075 lub DAB) do syntezy prekursorów segmentów sztywnych NIPCU, opracowanie metody otrzymywania NIPCU prowadzącej do otrzymania materiałów o porównywalnych właściwościach do komercyjnie dostępnych poli(węglano-uretanów)

otrzymywanych metodą klasyczną, opracowanie metody otrzymywania alifatyczno-aromatycznych NIPCU oraz opracowanie metody otrzymywania wodorozpuszczalnych zagęszczaczy asocjacyjnych na bazie IFHEUR w oparciu o ditlenek węgla.

W trakcie prowadzenia prac badawczych otrzymane NIPCU charakteryzowano za pomocą odpowiednio dobranych metod badawczych: ^1H NMR, MALDI-TOF, GPC, FTIR, DSC i TG. Prowadzono również badania właściwości mechanicznych stosując klasyczną statyczną próbę rozciągania oraz inne szczegółowe badania dla poszczególnych grup otrzymywanych materiałów, np. mające na celu określenie właściwości reologicznych IFHEUR.

Wyniki badań i dyskusja

Publikacje stanowiące podstawę niniejszej pracy doktorskiej zostały oznaczone w pracy symbolami [P1]–[P6]. W poszczególnych publikacjach przedstawiono kolejne poszczególne etapy badań. W publikacji [P1] opisano metodę otrzymywania bis(metylo karbaminianów) alkilenu o różnej długości łańcucha węglowodorowego pomiędzy grupami uretanowymi oraz po raz pierwszy zbadano skuteczność octanu cynku jako katalizatora reakcji metoksykarbonylowania alifatycznych α,ω -diamin. Tak otrzymane karbaminiany alkilenu lub aryleny wykorzystywano następnie jako prekursory segmentów sztywnych NIPCU w reakcji z oligowęglanodiolami. W publikacji [P2] kontynuowano badania nad syntezą alifatyczno-aromatycznych NIPCU zawierających segmenty sztywne otrzymane z bis(metylo karbaminianu) 4,4'-difenylometanu oraz α,ω -diolu o różnej długości łańcucha węglowodorowego. W publikacji [P3] przedstawiono alternatywną metodę syntezy NIPCU, wskazującą na możliwość pośredniego wykorzystania CO_2 i węglanu etylenu. Publikacja [P4] dotyczyła otrzymywania NIPCU wychodząc z bis(2-hydroksyetylo karbaminianu) jako prekursora segmentów sztywnych oraz oligowęglanodioli jako segmentów giętkich. Pozostałe dwie prace dotyczyły wodorozcieńczalnych zagęszczaczy asocjacyjnych na bazie bezizocyjanianowych etoksylogowanych poli(hydroksy-uretanów) modyfikowanych hydrofobowo.

W odniesieniu do tej części pracy nasuwają się pytania/komentarze:

- Czy podjęto próby oszacowania stopnia separacji fazowej?
- W wielu miejscach pracy doktorskiej pojawia się odniesienie do fizycznego usieciowania otrzymywanych NIPCU – czy analizowano uzyskane układy pod kątem oddziaływań wodorowych?
- [P1] – podczas badań DSC należy stosować naważki o zbliżonych masach, oraz zgodnie z zaleceniami norm ISO masa próbki powinna wynosić 5 do 10 mg - Doktorant stosował naważki 10-25 mg.
- Str. 58 „Częściowo krystaliczne NIPCU wykazywały tylko jedną temperaturę zeszklenia i topnienia, co świadczyło o mieszalności segmentów sztywnych i

elastycznych zarówno w fazie amorficznej, jak i krystalicznej." Przebieg krzywych DSC w obszarze zimnej krystalizacji i topnienia (np. dla próbki 3a1) może sugerować drugie przejście szkliste nałożone na wspomniane procesy, zatem wskazana byłaby weryfikacja tezy dotyczącej mieszalności segmentów sztywnych i giętkich przy zastosowaniu innych metod badawczych.

- Str. 59 - trudno mówić o materiale częściowo krystalicznym w sytuacji, kiedy faza krystaliczna pojawia się w próbce dopiero na skutek zimnej krystalizacji (Fig. 92S, próbka 3a1), zatem w temperaturze pokojowej próbka jest raczej amorficzna – wymagałoby to weryfikacji np. metodą dyfrakcji rentgenowskiej lub pomiaru DSC podczas schładzania próbki.

Powyższe uwagi krytyczne i komentarze – do dyskusji podczas obrony pracy - nie wpływają jednak na jednoznacznie pozytywną i bardzo wysoką ocenę całej pracy, w której właściwie zaplanowane i przeprowadzone badania doprowadziły do zrealizowania postawionego na początku celu pracy. Mgr inż. Dominik Wołosz opracował metody syntezy nieusiecznianych i termoplastycznych materiałów PUR z wykorzystaniem ditlenku węgla, węglanu dimetyleny, węglanu etylenu i/lub oligowęglanodiolu na drodze polikondensacji (transuretanizacji) w miejsce klasycznych metod otrzymywania poliuretanów z diizocyjanianów. Dowiódł również skuteczności działania octanu cynku jako katalizatora reakcji transuretanizacji bis(metylo karbaminianu) z α,ω -diolem, otrzymał alifatyczne i alifatyczno-aromatyczne NIPCU. Ponadto uzyskał szereg innych cennych informacji dotyczących nowo otrzymanych układów. Opis zrealizowanych prac dowodzi, że Kandydat swobodnie porusza się zarówno w obszarze klasycznych, jak i „beizocyjanianowych” metod syntezy materiałów poliuretanowych oraz opanował metody ich charakteryzowania przy użyciu różnych technik badawczych. Przedstawiony opis jednoznacznie wskazuje na właściwe przygotowanie mgr Wołosza do pracy badawczej oraz świadczy o umiejętności prowadzenia badań naukowych przez Doktoranta w uprawianej dyscyplinie nauki.

Głównym osiągnięciem mgr Wołosza stanowiącym oryginalne rozwiązanie problemu naukowego jest otrzymanie i scharakteryzowanie nowych poli(węglano-uretanów) wychodząc z surowców innych niż klasycznie stosowane diizocyjaniany.

Wnioski końcowe

Wyniki przeprowadzonych badań, opisane w recenzowanej pracy, mają duże znaczenie naukowe i wnoszą istotny wkład w wiedzę w zakresie otrzymywania i badania nowych beizocyjanianowych materiałów poliuretanowych, w szczególności poli(węglano-uretanów) wychodząc przy tym z „zielonych” monomerów. Uzyskana wiedza stanowi element nowości naukowej i może w przyszłości w znacznym stopniu przyczynić się do opracowania nowoczesnych i ekologicznych metod otrzymywania materiałów poliuretanowych dla potrzeb zastosowań technicznych, jak również biomedycznych.

Tematyka rozprawy dobrze wpisuje się w aktualne trendy badawcze w obszarze chemii i technologii polimerów.

Podsumowując stwierdzam, że przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska Pana mgr inż. Dominika Wołosza pt. „Badania nad syntezą i właściwościami poliuretanów bezizocyjanianowych” spełnia wymagania stawiane pracom doktorskim określone w Ustawie z dnia 20 lipca 2018 r. – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U. 2020 poz. 85, wraz z późniejszymi zmianami) i wnioskuję o dopuszczenie Pana mgr inż. Dominika Wołosza do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Jednocześnie, ze względu na bardzo szeroki zakres wykonanych badań połączony z dokładną charakterystyką otrzymanych układów oraz wysoce innowacyjny charakter przeprowadzonych prac, jak również znaczny dorobek naukowy, wnoszę o wyróżnienie rozprawy doktorskiej Pana mgr inż. Dominika Wołosza.

Kinga Fielichowska