



UMCS
INSTYTUT NAUK CHEMICZNYCH

UNIWERSYTET MARII CURIE-SKŁODOWSKIEJ W LUBLINIE

WYDZIAŁ CHEMII, INSTYTUT NAUK CHEMICZNYCH

Dr hab. Renata Łyszczek, prof. UMCS

Lublin, dnia 26.05.2025 r.

Katedra Chemii Ogólnej, Koordynacyjnej i Krystalografii

Instytut Nauk Chemicznych

Wydział Chemii

Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Joanny Brzoski

pt.: "Synteza i struktura chemiczna materiałów poliureatnowych otrzymanych z

wykorzystaniem izocyjanianów pochodzenia naturalnego"

(Synthesis and chemical structure of polyurethane materials obtained with the use of bio-based isocyanates)

Przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska Pani mgr Joanny Brzoski została wykonana w Katedrze Technologii Polimerów na Wydziale Chemicznym Politechniki Gdańskiej pod kierunkiem promotora prof. dr hab. inż. Janusza Datty i promotora pomocniczego dr inż. Ewy Głowińskiej.

Wybór tematyki badawczej

Rosnące zużycie nieodnawialnych zasobów naturalnych, w tym ropy naftowej, a także względy ekonomiczne, polityczne i ekologiczne skłaniają do poszukiwania nowych rozwiązań do produkcji polimerów syntetycznych, w tym poliuretanów. Materiały poliuretanowe charakteryzują się szeregiem unikalnych właściwości fizykochemicznych, które sprawiają, że cieszą się one dużym zainteresowaniem w inżynierii materiałowej. Wykazują one wyjątkową elastyczność przy jednoczesnym zachowaniu wysokiej wytrzymałości mechanicznej. Wszechstronność właściwości poliuretanów



powoduje, że zapotrzebowanie na nie stale rośnie, a ich zużycie utrzymuje się na wysokim poziomie. Poliuretany znajdują szerokie zastosowanie w wielu dziedzinach, zwłaszcza w przemyśle odzieżowym i obuwniczym, tapicerstwie, budownictwie, motoryzacji, przemyśle farbiarskim, a także w produkcji artykułów codziennego użytku.

Produkcja poliuretanów opiera się głównie na surowcach petrochemicznych. Zmiany w dostępności i cenach ropy naftowej mogą prowadzić do trudności w zabezpieczeniu tych zasobów, co potencjalnie ogranicza syntezę monomerów niezbędnych do ich produkcji. Co więcej, znaczne uzależnienie od surowców pochodzących z paliw kopalnych wiąże się z poważnym ryzykiem dla środowiska. W związku z tym coraz pilniejsze staje się wprowadzanie alternatywnych materiałów pochodzących z biomasy, które mogą przyczynić się do redukcji emisji gazów cieplarnianych oraz ogólnego zanieczyszczenia środowiska. W tym kontekście kluczowe znaczenie ma rozwój badań nad poliuretanami na bazie surowców odnawialnych, które mogą w istotny sposób zmniejszyć zależność od materiałów pochodzenia petrochemicznego. Jednym z głównych wyzwań w produkcji bio-poliuretanów jest wykorzystanie izocyjanianów otrzymywanych ze źródeł odnawialnych, w reakcjach, które ograniczają lub eliminują konieczność stosowania toksycznego fosgenu.

Biorąc pod uwagę powyższe kwestie, jestem przekonana, że temat badawczy wybrany przez Doktorantkę, dotyczący wpływu surowców pochodzenia naturalnego na strukturę chemiczną, morfologię oraz wybrane właściwości otrzymanych bio-poliuretanów, jest zarówno niezwykle trafny, jak i doskonale wpisuje się we współczesne wyzwania naukowe. Praca wnosi istotny wkład w rozwój technologii bio-poliuretanów, szczególnie w zakresie syntezy izocyjanianów zawierających w 100% węgiel pochodzenia odnawialnego. Zaprezentowane podejście badawcze jest nie tylko aktualne, ale również niezbędne dla dalszego rozwoju wiedzy i innowacji technologicznych. Uważam, że temat pracy doktorskiej, dotyczący syntezy i charakterystyki materiałów poliuretanowych z wykorzystaniem izocyjanianów pochodzenia biologicznego, jest w pełni uzasadniony i doskonale wpisuje się w obszar bardziej ekologicznej produkcji poliuretanów.

Formalna i merytoryczna ocena pracy doktorskiej

Przedstawiona rozprawa doktorska mgr Joanny Brzoska, oparta jest na czterech spójnych tematycznie artykułach naukowych opublikowanych w czasopismach specjalistycznych,



takich jak: Scientific Reports, Industrial Crops and Products, Green Chemistry i International Journal of Molecular Sciences, opublikowanych w renomowanych wydawnictwach naukowych o łącznym IF wynoszącym 24,9 i punktacji MNiSW wynoszącej 680. Wartości IF i punktacji MNiSW podano na podstawie danych z platformy MOSTWIEDZY.

Należy podkreślić, że Doktorantka jest pierwszym autorem w pracach, a wkład współautorów publikacji został jasno określony w oświadczeniach dołączonych do rozprawy. Procentowy udział Doktorantki w pracach zawiera się w przedziale 70-40%.

Praca doktorska składa się z czterech rozdziałów (167 stron), w tym z części teoretycznej, celu i zakresu badań, załączonych publikacji naukowych oraz podsumowania poprzedzonych wykazem publikacji, które stanowią podstawę pracy doktorskiej, a także listą skrótów i akronimów. Pierwszy rozdział stanowi znakomite wprowadzenie do zagadnień związanych ze strukturą chemiczną poliuretanów, metodami ich syntezy oraz petrochemicznymi monomerami stosowanymi w ich produkcji. Warto zwrócić uwagę, że przedstawiona charakterystyka powszechnie stosowanych izocyjanianów obejmuje ich aktualny rynek oraz prognozy zapotrzebowania. Autorka przedstawiła jasne zalecenia dotyczące stosowania izocyjanianów oraz wynikającej z tego potrzeby wprowadzenia odnawialnych bio-pochodnych produktów, które redukują ślad węglowy. W kolejnym rozdziale Doktorantka przeprowadziła przegląd literatury dotyczący monomerów bio-pochodnych i o zerowej emisji zwracając uwagę, że współczesne trendy dotyczą metod syntezy izocyjanianów wolnych od fosgeny z wykorzystaniem materiałów pochodzenia naturalnego z odnawialnych surowców, takich jak oleje roślinne.

W dalszej części pracy, Doktorantka przedstawiła aktualny stan badań dotyczący poliuretanów otrzymanych z biomonomerów. Przegląd literatury jednoznacznie pokazuje, że wytwarzanie poliuretanów opartych wyłącznie na surowcach pochodzenia roślinnego nadal stanowi poważne wyzwanie, zwłaszcza jeśli chodzi o uzyskanie materiałów o właściwościach zbliżonych do tych otrzymywanych z surowców konwencjonalnych. Istotnym elementem poruszonym w opracowaniu jest odchodzenie od tradycyjnych metod syntezy izocyjanianów, które opierają się na reakcji amin z toksycznym fosgenem i jego pochodnymi. Przegląd literatury został dobrze przemyślany i starannie opracowany. Doktorantka w sposób kompleksowy omówiła aktualny stan wiedzy dotyczący zagadnień będących przedmiotem jej rozprawy doktorskiej. Szczegółowa analiza istniejących źródeł



jednoznacznie potwierdza trafność wyboru tematyki badań, który jest ściśle związany z rozwojem innowacyjnych materiałów poliuretanowych pochodzenia naturalnego. Doktorantka zwróciła również uwagę na to, że zastosowanie izocyjanianów pochodzenia naturalnego stanowi istotne wyzwanie technologiczne ze względu na specyficzne wymagania związane z bezpieczeństwem i ochroną środowiska. Przegląd literatury przeprowadzony przez Doktorantkę oparty jest na 97 starannie dobranych i aktualnych pozycjach literaturowych.

Kolejna część pracy przedstawia zakres przeprowadzonych badań, których zasadniczym celem było otrzymanie materiałów poliuretanowych oraz ich charakterystyka z wykorzystaniem reagentów pochodzenia naturalnego, w celu ograniczenia zużycia nieodnawialnych zasobów i redukcji emisji gazów cieplarnianych. Cele szczegółowe rozprawy doktorskiej obejmowały syntezę i modyfikację izocyjanianów pochodzenia biologicznego, które miały stanowić kluczowe składniki w produkcji poliuretanów, a także ocenę ich wpływu na różne właściwości otrzymanych poliuretanów, ze szczególnym uwzględnieniem ich cech chemicznych, mechanicznych i termicznych. Zadania badawcze zawarte w rozprawie doktorskiej dotyczyły: syntezy prepolimerów uretanowych, modyfikacji triizocyjanianu, syntezy izocyjanianów metodą wolną od fosgenu oraz syntezy bio-poliuretanów. Wyniki pierwszego, drugiego oraz czwartego zadania zostały opisane w publikacjach dołączonych do cyklu. Badania prowadzone przez Doktorantkę w ramach rozprawy doktorskiej zaowocowały również zgłoszeniem patentowym (P.446662) pt. „Lany poliuretan o zwiększonej zawartości węgla pochodzenia biologicznego i sposób jego wytwarzania”. Metoda syntezy izocyjanianów bez użycia fosgenu została szczegółowo opisana w rozprawie doktorskiej. Materiały 1,4-diizocyjanianobutan oraz 1,8-diizocyjanianooktan otrzymane przez Doktorantkę za pomocą przekształcenia Curtiusa nie zostały jeszcze opublikowane.

Trzecia część rozprawy doktorskiej zawiera artykuły naukowe, na których oparta jest praca, wraz z oświadczeniami autorów. Spośród czterech dołączonych artykułów pierwszy jest artykułem przeglądowym, natomiast pozostałe trzy to prace oryginalne dotyczące badań własnych doktorantki. Artykuł przeglądowy zawiera informacje na temat materiałów pochodzenia biologicznego, stosowanych jako alternatywa dla produktów pochodzących z nieodnawialnych źródeł energii w produkcji izocyjanianów. Ponadto Doktorantka omówiła



toksyczność izocyjanianów pochodzenia petrochemicznego oraz metody otrzymywania izocyjanianów z wykorzystaniem fosgenu. Przedstawiła zalety i wady obecnie stosowanych metod produkcji izocyjanianów, które mają znaczenie dla możliwości skalowania produkcji. Zwróciła uwagę na konieczność uwzględnienia polityki zrównoważonego rozwoju oraz redukcji toksyczności.

Drugi załączony artykuł naukowy dotyczył syntezy i charakteryzacji nowych bio-pochodnych prepolimerów uretanowych opartych na bio-pochodnym izocyjanianie Tolonate X FLO 100 oraz dwóch rodzajach polioli, tj. polieterze (Velvetol H2400) i poliestrze (PRIPLAST 3294), również pochodzących z surowców odnawialnych. Otrzymane materiały, Doktorantka poddała badaniom za pomocą spektroskopii FTIR i NMR celem określenia ich wzorów chemicznych oraz struktury, a także zastosowała termogravimetrię i pomiary reologiczne celem wyznaczenia ich stabilności termicznej i przetwarzalności. Wykazała, że pochodzenie polioli oraz zawartość grup NCO wpływają na właściwości prepolimeru.

Trzeci artykuł przedstawia wyniki dotyczące syntezy i charakterystyki bio-poliuretanów otrzymanych przy użyciu bio-poliolu poliestrowego (PO3G) lub bio-poliolu polieterowego (Priplast 3294) oraz częściowo bio-pochodnego izocyjanianu (Tolonate X FLO 100) z zastosowaniem również bio-pochodnego 1,3-propandiolu jako przedłużacza łańcucha. Jako materiały referencyjne wytworzono poliuretany na bazie monomerów petrochemicznych. Potwierdzenie struktury chemicznej poliuretanów Doktorantka uzyskała za pomocą spektroskopii FTIR-ATR oraz NMR. Metoda termogravimetryczna pozwoliła Doktorantce określić stabilność termiczną oraz wpływ temperatury na zachowanie materiałów. Dwustopniowy rozkład materiałów związany jest najpierw z rozkładem segmentów twardych, zawierających głównie izocyjaniany i przedłużacze łańcucha, natomiast drugi etap rozkładu dotyczy rozkładu łańcuchów polioli. Bio-poliuretany wykazują nieco niższą stabilność w porównaniu z materiałem referencyjnym otrzymanym z materiałów pochodzących z ropy naftowej. Pomiary DMTA wskazują, że bio-polimery są bardziej elastyczne niż materiał referencyjny.

W kolejnym dołączonym artykule Doktorantka opisuje wyniki swoich badań dotyczących bezrozpuszczalnikowej syntezy bio-poliuretanów z wykorzystaniem bio-pochodnego, komercyjnego izocyjanianu Desmodur eco N 7300 modyfikowanego preparatem Cardolite NX-2026 oraz polioli pochodzenia biologicznego i petrochemicznego.



Otrzymane materiały charakteryzowały się zawartością zielonego węgla w zakresie od 44 do 88%. Metody DSC i XRD potwierdziły amorficzny charakter otrzymanych bio-poliuretanów. Ich stabilność termiczną oraz mechanizmy degradacji termicznej zostały określone na podstawie analizy termogravimetrycznej. Właściwości mechaniczne, termomechaniczne, gęstość oraz podatność na pęcznienie wskazują, że poliuretany te mogą być stosowane jako przezroczyste i miękkie materiały powłokowe.

Rozdział czwarty rozprawy doktorskiej przedstawia podsumowanie wyników badań. Rozprawa kończy się zestawieniem osiągnięć naukowych Doktorantki, współpracy badawczej i zaangażowania organizacyjnego. Łączny dorobek naukowy doktorantki obejmuje: 6 artykułów naukowych z listy JCR, artykuł naukowy spoza listy JCR, 1 udzielony patent, 2 zgłoszenia patentowe, 2 wystąpienia ustne na konferencjach krajowych i międzynarodowych, 6 posterów, w których Doktorantka była osobą prezentującą oraz 8 posterów jako współautorka. Warto podkreślić, że Doktorantka brała udział w projekcie badawczym WEAVE-UNISONO pt.: „Zrównoważone poliuretany „od kołyski do grobu” z wykorzystaniem enzymów” i część wyników rozprawy doktorskiej uzyskano w wyniku jego realizacji. Pani mgr Joanna Brzoska otrzymała również nagrody za najlepszy poster oraz prezentowała wynalazki na wydarzeniach międzynarodowych. Ponadto była laureatką stypendiów na Politechnice Gdańskiej i w ramach programu IDUB. Doktorantka odbyła również dwa staże badawcze. Doktorant może również wykazać się szeroką działalnością organizacyjną, m.in. organizacją XV Konferencji „Analiza Termiczna i Kalorymetria” (2024) w Zakopanem oraz konferencji „Stosowane sprzężone metody analizy termicznej w badaniach materiałowych” (2023) w Gdańsku, a także udziałem w wydarzeniach popularyzujących naukę (Bałtycki Festiwal Nauki w latach 2012–2024).

Artykuły naukowe, na których opiera się rozprawa doktorska przeszły już gruntowny proces recenzji i były poddane ocenie. Mam kilka pytań, do których proszę Doktorantkę o odniesienie się w trakcie obrony doktoratu.



- 1) Rozprawa doktorska zawiera nie opublikowany jeszcze szczegółowy opis syntezy izocyjanianów bez użycia fosgenu. Jestem ciekawa, czy diizocyjaniany uzyskane tą metodą były badane innymi metodami niż NMR, a jeśli tak, to jakimi. Bardzo proszę o krótką prezentację tych metod.
- 2) Czy mechanizm rozkładu syntetyzowanych poliuretanów, który zakłada, że etapy są ściśle związane z rozkładem twardych i miękkich segmentów, można łatwo potwierdzić na podstawie widm TG-FTIR gazowych produktów rozkładu poliuretanów?
- 3) Jaka jest Pani opinia na temat możliwości całkowitego zastąpienia poliuretanów na bazie ropy naftowej poliuretanami biopochodnymi. Czy poliuretany biopochodne będą w stanie je całkowicie zastąpić?

Wnioski końcowe

Podsumowując, mogę z pełnym przekonaniem stwierdzić, że przygotowanie naukowe mgr Joanny Brzoski jest znakomite. Doktorantka przeprowadziła dogłębną analizę stanu wiedzy dotyczącego otrzymywania poliuretanów, co pozwoliło jej jasno określić cele badawcze i skutecznie je zrealizować. Na podstawie przeprowadzonej analizy rozprawy doktorskiej uważam, że praca ta spełnia wysokie standardy naukowe. Autorka wykazała się rozległą wiedzą, umiejętnościami badawczymi oraz samodzielnością naukową. Rozprawa doktorska porusza istotne i aktualne zagadnienia badawcze związane z opracowaniem metod syntezy poliuretanów na bazie surowców odnawialnych w obszarze badawczym, który do tej pory był stosunkowo mało eksplorowany. Uzyskane wyniki są wysoce innowacyjne i wpisują się w politykę zrównoważonego rozwoju oraz redukcji emisji dwutlenku węgla. Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska **pt.: "Synteza i struktura chemiczna materiałów poliureatnowych otrzymanych z wykorzystaniem izocyjanianów pochodzenia naturalnego"** spełnia wymagania ustawowe stawiane rozprawom doktorskim w sprawie nadania stopnia doktora wg Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2018 r., poz. 1668 z późn. zm.). Na tej podstawie przedkładam Radzie Dyscypliny Nauki Chemiczne Politechniki Gdańskiej o dopuszczenie Pani mgr Joanny Brzoski o dopuszczenie do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



Jednocześnie, zgodnie z zasadami dotyczącymi wnioskowania o wyróżnienie rozpraw doktorskich procedowanych w dyscyplinie Nauki Chemiczne na Politechnice Gdańskiej, wnoszę o wyróżnienie rozprawy doktorskiej Pani mgr Joanny Brzoska. Podstawą tego wniosku jest opracowanie innowacyjnego rozwiązania dotyczącego modyfikacji izocyjanianów do produkcji poliuretanów, które zostało udokumentowane w zgłoszeniu patentowym.

Dłyszcz

