



Politechnika Warszawska

Wydział Chemiczny

Warszawa, 08.06.2025

Dr hab. inż. Andrzej Plichta, prof. uczelni
Katedra Chemii i Technologii Polimerów

Recenzja pracy doktorskiej

pt. „Synthesis and chemical structure of polyurethane materials obtained
with the use of bio-based isocyanates”

w postępowaniu w sprawie nadania stopnia doktora Pani mgr inż. Joannie Brzosce,
wykonanej pod kierunkiem prof. dr hab. inż. Janusza Datty, prof. PRz
oraz dr inż. Ewy Głowińskiej, promotora pomocniczego

Wstęp. Niniejszą recenzję przygotowałem na prośbę Przewodniczącego Rady Dyscypliny *Nauki Chemiczne* Politechniki Gdańskiej, Pana dr hab. inż. Marka Tobiszewskiego, prof. uczelni, zawartą w piśmie nr L. Dz. 102 WCh/Dz/2025 z dnia 08-04-2025. Opinia została przygotowana na podstawie przedłożonej pracy doktorskiej w formie zbioru 4 publikacji naukowych w czasopiśmie z listy JCR (wraz z oświadczeniami współautorów o wkładzie własnym do każdej publikacji) poprzedzonego wstępem teoretycznym oraz celem i zakresem badań.

Recenzja została przygotowana na podstawie przepisów ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2023 r., poz. 742 z późn. zm.). Dodatkowo, kierowano się wytycznymi zawartymi w poradniku "Recenzje w postępowaniach o awans naukowy. Poradnik" opublikowanym przez Radę Doskonałości Naukowej w 2022 roku.

Tematyka rozprawy. Przedłożona do recenzji rozprawa doktorska dotyczy badań nad syntezą i modyfikacją monomerów izocyjanianowych pochodzących ze źródeł odnawialnych (ang. *bio-based*), a następnie wykorzystaniem ich w otrzymywaniu poliuretanów (PU) na ich podstawie i badaniu wpływu tych monomerów na właściwości fizyko-chemiczne polimerów. Pomimo, że historia PU rozpoczęła się już w czwartej dekadzie XX wieku, to w czasach obecnych polimery te nadal zajmują ważną pozycję zarówno w obszarze aplikacyjnym jak i naukowym. Taki stan rzeczy wynika z możliwości szerokiego sterowania ich właściwościami chemicznymi, termicznymi i materiałowymi poprzez dobór odpowiednich surowców (monomerów i dodatków), ich stosunków oraz parametrów procesowych. Stąd też możliwe jest otrzymanie termoplastycznych lub usieciowanych PU, które mogą mieć zróżnicowaną elastyczność/sztywność, być lite lub spienione oraz dodatkowo zmodyfikowane fizycznie. Głównymi substratami w addycyjnej syntezie typowych PU są poliiole (dwu- lub wielowodorotlenowe), di- lub poliiizocyjaniany oraz przedłużacze łańcucha, a sam proces syntezy opiera się przede wszystkim na reakcji grup izocyjanianowych z hydroksylowymi. Budowa chemiczna tych składników oraz masa molowa polioli i stosunki molowe polioli do przedłużaczy łańcucha zasadniczo wpływają na odporność chemiczną i właściwości fizyczne PU, związane ze zdolnością do tworzenia faz elastycznych i sztywnych. Ważnymi segmentami zastosowań PU są pianki sztywne i elastyczne a także jednoskładnikowe kleje zawierające utwardzające pod wpływem wilgoci prepolimery uretanowe. Należy także wspomnieć o rozwijanych od pewnego czasu badawczo bezizocyjanianowych PU, które najczęściej opierają się na reakcji biswęglanów cyklicznych z diaminami. Większość rynkowo dostępnych systemów PU bazuje na surowcach petrochemicznych, podczas gdy w związku z narastającym problemem klimatycznym, w tym emisją ditlenku węgla, należy poszukiwać układów bazujących na



Politechnika Warszawska

Wydział Chemiczny

surowcach odnawialnych, O ile w przypadku polioli i przedłużaczy łańcucha takie alternatywy są już dostępne, o tyle w kwestii diizocyjanianów zaawansowanie badań jest na znacząco niższym poziomie. Stanowi to istotny problem naukowy, a następnie technologiczny, a zarazem spore wyzwanie do rozwiązania dla naukowców. Wyzwanie to w swojej pracy podjęła Pani Joanna Brzoska.

Zdefiniowany przez doktorantkę cel pracy doktorskiej związany był z opracowaniem i zbadaniem metod syntezy PU z podwyższonym udziałem surowców pochodzenia naturalnego, ze szczególnym uwzględnieniem nowatorskich metod modyfikacji i niekonwencjonalnych sposobów otrzymywania izocyjanianów, co wpisuje się w aktualne dążenia przemysłu chemicznego do ograniczenia zużycia paliw kopalnych oraz emisji dwutlenku węgla.

Podsumowując powyższe stwierdzam, że tytuł rozprawy jest zgodny z przedstawionym celem rozprawy oraz adekwatny do treści przedstawionych w części literaturowej i cyklu publikacji.

Charakterystyka rozprawy. Rozprawa została przygotowana w języku angielskim w postaci opracowania liczącego 167 strony maszynopisu (włączając reprodukcje artykułów naukowych). Poza elementami formalnymi (np. oświadczenia) i personalnymi (np. podziękowania) w dysertacji znajduje się spis treści, lista publikacji składających się na doktorat, lista skrótów oraz rozdziały:

- I. Theoretical framework
- II. Aims and scope of the research
- III. Scientific publications
- IV. Summary

Poniżej scharakteryzowałem powyższe rozdziały numerowane:

I. *Theoretical framework.* W rozdziale przedstawiono klasyfikację poliuretanów, ich zastosowania oraz szczegółową analizę wpływu struktury chemicznej na właściwości użytkowe materiałów, ze szczególnym uwzględnieniem roli segmentów miękkich i twardych. Omówiono znaczenie stosunku molowego grup izocyjanianowych do hydroksylowych, który warunkuje właściwości mechaniczne i odporność termiczną finalnych produktów. Omówiono różnice wynikające z zastosowania różnych typów polioli (np. polieterowych i poliestrowych) oraz ich pochodzenia petrochemicznego lub naturalnego. Szczególna uwaga została poświęcona izocyjanianom, w tym pochodzenia petrochemicznego oraz komercyjnie dostępnej ofercie bioizocyjanianów, wskazując na ich właściwości, zawartość węgla ze źródeł odnawialnych. Przedstawiono liczne przykłady badań nad poliuretanami opartymi na bioizocyjanianach. Szczegółowo omówiono również reakcje bezfosgenowe stosowane w syntezie bioizocyjanianów, w tym przegrupowania Curtiusa, Hofmanna i Lossena. Zidentyfikowano ograniczenia związane z ich wdrażaniem w skali przemysłowej, m. in. niska wydajność, trudności w oczyszczaniu. Omówiono syntezę i właściwości PU powstających z użyciem bioizocyjanianów (np. LDI, PDI, HDI). W zależności od zastosowanej metody syntezy (jednoetapowej lub prepolimerowej), badania wykazały zróżnicowane parametry użytkowe, w tym temperaturę zeszklenia, elastyczność, wytrzymałość mechaniczną, odporność chemiczną oraz stabilność termiczną. Zwrócono uwagę na relację pomiędzy składem chemicznym a możliwościami aplikacyjnymi, zwłaszcza w biomedycynie (np. nośniki leków, rusztowania dla komórek), w budownictwie (sztywne pianki, powłoki ochronne) oraz w przemyśle obuwniczym i motoryzacyjnym (elastomery, pianki elastyczne). Porównania z konwencjonalnymi PU wskazują, że bioalternatywy mogą zapewniać równorzędne lub nawet lepsze właściwości



Politechnika Warszawska

Wydział Chemiczny

fizykochemiczne i użytkowe. W podsumowaniu rozdziału podkreślono, że pomimo rosnącej liczby dostępnych bio-polioli i pierwszych sukcesów w komercjalizacji bioizocyjanianów, rozwój zrównoważonych poliuretanów wymaga dalszych intensywnych badań i współpracy pomiędzy przemysłem a nauką. Kluczowymi wyzwaniami są: zwiększenie wydajności i czystości syntez, skalowalność technologii, dostępność surowców i bezpieczeństwo procesów. Rozdział zakończony jest wykazem literatury liczącym 97 pozycji.

II. *Aims and scope of the research.* W rozdziale zdefiniowano cel pracy, jako opracowanie i zbadanie metod syntezy materiałów poliuretanowych o zwiększonej zawartości surowców pochodzenia naturalnego. Doktorantka zauważa, że cel wpisuje się w aktualne działania przemysłu chemicznego zmierzające do ograniczenia wykorzystania paliw kopalnych oraz emisji dwutlenku węgla. W pracy szczególną uwagę poświęcono izocyjanianom – kluczowym związkom stosowanym w syntezie PU – których modyfikacje i alternatywne metody otrzymywania stanowią istotny obszar zainteresowania nauki i przemysłu. Zakres pracy obejmował, zatem, syntezę (metodą bez stosowania fosgenu) i modyfikację (triizocyjanianów) bioizocyjanianów jako podstawowych komponentów w otrzymywaniu PU, a także ocenę wpływu zastosowanych surowców odnawialnych na właściwości chemiczne, mechaniczne i termiczne otrzymanych PU.

III. *Scientific publications.* Na rozdział składa się zbiór 4 reprodukcji publikacji naukowych stanowiących podstawę dysertacji. Przed każdą publikacją umieszczono opisową i procentową informację o wkładzie autorki w powstanie danej publikacji, włączając w to etap planowania i prowadzenia badań. Za publikacją znajdują się z kolei podobne, podpisane deklaracje wszystkich współautorów. Recenzent stwierdził zbieżność oświadczeń zarówno pod kątem opisu wkładu jak i jego oszacowania w procentach w odniesieniu do wszystkich 4 publikacji. Poniżej krótko omówiono najważniejsze wnioski z badań oraz ich znaczenie dla rozwoju dyscypliny, w odniesieniu do każdej publikacji.

1. *Challenges and recent advances in bio-based isocyanate production.* Omawiana publikacja jest artykułem przeglądowym. Opis dotyczy aktualnego stanu badań nad wykorzystaniem surowców pochodzenia biologicznego do syntezy izocyjanianów. Zauważono, że ww literaturze obserwuje się wyraźny wzrost zainteresowania bioizocyjanianami jako alternatywą dla tradycyjnych, izocyjanianów pochodzenia petrochemicznego, a surowce takie jak oleje roślinne, lignina czy aminokwasy są obiecującym źródłem związków o wysokiej zawartości węgla odnawialnego i niskim śladzie węglowym. W artykule dokonano przeglądu istniejących metod otrzymywania izocyjanianów z biomasy, z uwzględnieniem ich zalet i ograniczeń. Szczególną uwagę poświęcono zagrożeniom związanym z użyciem fosgenu oraz wskazano na potrzebę jego eliminacji w dążeniu do zrównoważonej syntezy poliuretanów. Poruszono także kwestie technicznych i ekonomicznych barier związanych z produkcją bio-monomerów na skalę przemysłową. Podkreślono także znaczenie dalszego rozwoju technologii, wdrażania polityk zrównoważonego rozwoju oraz edukacji konsumentów. Za możliwy kierunek przejściowy uznano stosowanie mieszanin izocyjanianów konwencjonalnych i bio-pochodnych w celu optymalizacji kosztów przy jednoczesnym zwiększeniu udziału surowców odnawialnych bez pogorszenia właściwości materiałów. Opracowanie jest wartościowym „state-of-art” dla naukowców z dyscypliny oraz dyscyplin pokrewnych, zajmujących się tematyką biosurowców, w tym bioizocyjanianów oraz bioPU. Jednocześnie należy zwrócić uwagę, że znaczna część informacji zawartych w tej publikacji została już przedstawiona przez doktorantkę w



pierwszym rozdziale, co potwierdza także około 25 wspólnych źródeł. Należy zatem zastanowić się, czy wstęp teoretyczny w obecnej formie był koniecznym elementem dysertacji.

2. *Eco-Friendly Ether and Ester-Urethane Prepolymer: Structure, Processing and Properties*. W publikacji opisano badania nad prepolimerami uretanowymi otrzymanymi w całości z komercyjnych bio-surowców: polieteroli i poliestroli oraz izocyjanianów. Dokładne struktury zarówno izocyjanianu jak i poliestrolu nie zostały jednoznacznie ujawnione przez producentów, co znacząco utrudnia analizę otrzymanych produktów. Doktorantka badała zmiany strukturalne będące wynikiem reakcji chemicznej pomiędzy tymi składnikami w oparciu o metody spektrometryczne: FTIR i NMR. W przypadku analizy w podczerwieni przebieg reakcji oceniano na podstawie zmian intensywności względnej pasm pochodzących od substratów oraz wystąpieniu nowych pasm charakterystycznych dla produktu. Analiza metodą ¹H NMR ze względu na brak znajomości struktury sprowadziła się do analogicznych obserwacji jak w przypadku FTIR, z tą różnicą, że analizowano sygnały protonów. Widma nie mogły być przeanalizowane w typowy, kompletny sposób. Przereagowanie analizowano głównie na podstawie pojawienia się sygnału w okolicach 8,5 ppm pochodzącego od protonów przy azocie w grupie uretanowej. Wg recenzenta ten sygnał widoczny był także na widmie izocyjanianu. Autorka nie analizowała zmian powierzchni podcatkowych od sygnałów. Pominięcie tego typu analizy nie pozwoliło na pełne wykorzystanie potencjału danych spektroskopowych, co w przypadku badań z zakresu nauk chemicznych mogłoby pomóc w interpretacji wyników oraz wnieść istotną wartość poznawczą. Przeprowadzona analiza reologiczna pozwoliła zauważyć różnice w lepkości ze względu na skład i stosunki molowe reagentów oraz stwierdzić, że otrzymane prepolimery zachowują się jak ciecze zagęszczane ścinaniem i wykazują właściwości tiksotropowe. Badania te umożliwiły także opisanie wyników z użyciem odpowiednich modeli reologicznych. Interesującym byłoby badanie właściwości reologicznych w trakcie reakcji chemicznej, co mogłoby dodatkowo potwierdzić jej przebieg i określić moment zakończenia. W kolejnym kroku badano stabilność termiczną prepolimerów metodą TGA w warunkach pirolitycznych. Autorzy sugerują, że badaniom poddawano także utwardzone PU, jednakże recenzent nie znalazł informacji w jaki sposób utwardzano (przedłużano) prepolimery, ani konkretnych wyników stabilności termicznej PU. Stwierdzono kilkietapowy rozkład prepolimerów ze względu na obecność grup izocyjanianowych, podczas gdy poliole rozkładały się jednoetapowo w wyższych temperaturach. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że rodzaj zastosowanego bio-poliolu (polieterowy vs. poliestrowy) znacząco wpływa na lepkość i stabilność termiczną prepolimerów – prepolimery poliestrowe cechowały się wyraźnie wyższą lepkością oraz lepszą odpornością na degradację termiczną. Dzięki możliwości regulacji właściwości poprzez dobór komponentów i warunków syntezy, prepolimery te stanowią obiecujący materiał do przemysłowego wytwarzania poliuretanów o wysokiej elastyczności, odporności na ścieranie i zdolności tłumienia drgań, w tym metodą RIM. Badania nad zrównoważonymi rozwiązaniami materiałowymi, oparte na wykorzystaniu surowców odnawialnych, stanowią istotny wkład w rozwój dyscypliny nauki chemicznej, dostarczając wiedzy na temat wpływu struktury surowców bio-pochodnych na właściwości prepolimerów uretanowych. Istotnym mankamentem badań w tej publikacji jest brak testów materiałowych PU otrzymanych po utwardzeniu tych prepolimerów.



3. *A green route for high-performance bio-based polyurethanes synthesized from modified bio-based isocyanates.* W publikacji badano właściwości czterech PU otrzymanych z dwóch bio-polioli i dwóch pochodzenia petrochemicznego w reakcji ze zmodyfikowanym chemicznie za pomocą CARDANOLU bio-izocyjanianem. Modyfikacja miała na celu zredukowanie funkcyjności izocyjanianu, prowadząc do uzyskania polimerów o mniejszym stopniu usieciowania oraz zwiększenia udziału bio-komponentów w PU. Polimery otrzymywano metodą prepolimerową, używając bio-1,3-propandiol jako łącznik segmentów twardych. Na podstawie widm FTIR potwierdzono strukturę syntezowanych PU, między innymi poprzez zanim pasm grup -NCO. Analiza dekonwolucyjna pasma karbonylowego umożliwiła ocenę separacji i mieszania faz – wykazano, że separacja faz była dominująca (powyżej 50–70%). Przeprowadzono analizy termiczne wykazując różnice w stabilności termicznej w zależności od stosowanego diolu oraz analizując T_g, widoczne dla większości próbek tylko od segmentów sztywnych (46-56 °C) oraz w 1 przypadku dla segmentu elastycznego. Materiały nie wykazywały topnienia struktur krystalicznych (DSC, potwierdzone XRD). T_g segmentów elastycznych oznaczono metoda analizy DMA (-57 do -2 °C). Na tej samej podstawie stwierdzono, że wszystkie materiały charakteryzowały się dobrymi właściwościami tłumiącymi (wysokie wartości tanδ). Z analizy modułu zachowawczego wynika, że struktura segmentów miękkich wpływa na właściwości termomechaniczne materiałów bio-PU. Największą sztywność wykazywały materiały na bazie petrochemicznego polioliu estrowego bio-polioliu PPG. Analizując wyniki właściwości mechanicznych stwierdzono, że rodzaj polioliu i struktura chemiczna segmentów miękkich wpływają na separację faz, co odgrywa kluczową rolę w kształtowaniu właściwości mechanicznych PU. Bio-Pu oferują wyższą elastyczność, natomiast petrochemiczne segmenty prowadzą do większej twardości i lepszej wytrzymałości mechanicznej. Otrzymane materiały charakteryzowały się stosunkowo niedużą wytrzymałością na rozciąganie statyczne (do 1.5 MPa) i niewielkim jak na elastomery PU odkształceniem (<100%) szczególnie w odniesieniu do typowych PU. Badane poliuretany (PU) nie ulegały rozpadowi w acetonie (rozpuszczalnik polarny) ani w toluenie (niepolarny), co potwierdza ich usieciowaną strukturę. Zaobserwowano pęcznienie, którego stopień zależał od rodzaju polioliu i polarności rozpuszczalnika. Aceton silniej oddziaływał z bardziej polarnymi segmentami, powodując większe pęcznienie, podczas gdy toluen wnikał słabiej. Gęstość wszystkich próbek mieściła się w typowym zakresie 0,9–1,1 g/cm³, co świadczy o prawidłowym usieciowaniu i zgodności z danymi literaturowymi. Podsumowując, można stwierdzić, że dzięki użyciu zmodyfikowanego bioizocyjanianu możliwe jest otrzymanie bio-poliuretanów o wysokiej przejrzystości i miękkości.
4. *The influence of bio-based monomers on the structure and thermal properties of polyurethanes.* Podobnie jak w poprzednio opisywanej publikacji autorzy badali wpływ bio-składników na właściwości otrzymanych PU. Zbadano łącznie 6 kompozycji, z czego 2 były oparte w 100% na składnikach pochodzenia petrochemicznego, kolejne 2 wykorzystywały otrzymywane petrochemicznie diole oraz bio-izocyjanian wraz z bio-diolem łączącym otrzymane w pierwszym etapie prepolimery uretanowe, a także 2 układy wykorzystujące jedynie surowce z bio-zawartością. Otrzymane PU charakteryzowano w niemalże analogiczny sposób jak w publikacji nr 3, przy czym dodatkowo zastosowano metodą niskokątowego rozpraszania rentgenowskiego (SAXS), która ujawniła, że próbki PU wykazują dwa piki, odpowiadające separacji segmentów miękkich i strukturze segmentów twardych. W próbkach z izocyjanianem petrochemicznym (HDI) piki przesuwają się w stronę



wyższych wartości Q, co świadczy o bardziej zwartej strukturze i mniejszych domenach. Słabsza intensywność drugiego piksu sugeruje niższą zawartość lub uporządkowanie segmentów twardych. Analiza PU metodą spektrometrii ^1H NMR została zaprezentowana w tej publikacji w sposób bardziej skrupulatny niż w pozostałych, wraz z dokładnym przypisaniem sygnałów w widmie do protonów w strukturze polimeru. Ponadto stwierdzono, że próbki otrzymane z udziałem diizocyjanianu petrochemicznego wykazują w DSC oprócz topnienia krystalicznej fazy elastycznej (miękkiej), dodatkowe topnienie fazy sztywnej (twardej), co jest zgodne z wynikami WAXS, wskazującymi na obecność bardziej złożonych i uporządkowanych struktur krystalicznych w tych próbkach (dodatkowy pik dyfrakcyjny). Analiza TGA wykazała, że wszystkie próbki PU ulegały dwustopniowej degradacji termicznej – pierwszy etap związany był z rozkładem segmentów twardych, a drugi segmentów miękkich. Bio-PU wykazywały nieco niższą stabilność termiczną niż próbki oparte na surowcach petrochemicznych, zaś polimery zawierające poliole polieterowe były bardziej stabilne termicznie niż te posiadające poliestrowe segmenty miękkie. Dodatkowo stwierdzono, że bio-izocyjanian, daje PU o niższej stabilności niż HDI, co wiąże się z rozgałęzioną strukturą tego pierwszego. Cennym rozszerzeniem było zastosowanie metody TGA sprzężonej z FTIR, na podstawie której oceniono, że w trakcie rozkładu termicznego PU, bez względu na ich pochodzenie powstaje ditlenek węgla oraz związki zawierające ugrupowania alifatyczne (metylenowe i metylowe), a także pierwszorzędowe grupy hydroksylowe (alkohole). W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, że możliwe jest otrzymanie poliuretanów z wysoką zawartością zielonego węgla (do 52%) bez negatywnego wpływu na przebieg syntezy, które dodatkowo można utwardzać w niższych temperaturach, co czyni proces bardziej ekonomicznym i energooszczędnym. Pomimo że bio-PU charakteryzują się mniejszą krystalicznością (SAXS i WAXS) oraz nieco niższą stabilnością termiczną (TGA), to testy DMTA wykazały, że są one bardziej elastyczne niż próbki oparte na surowcach petrochemicznych, co może być korzystne w wielu zastosowaniach wymagających wysokiej podatności na odkształcenia.

IV. *Summary*. W ramach rozprawy doktorskiej opracowano i przeprowadzono syntezę bio-PU o zawartości zielonego węgla na poziomie od 44% do 100% (wartość deklarowana, niepotwierdzona publikacją ani szczegółowymi wynikami), co stanowi istotny wkład w rozwój zrównoważonych syntez i technologii materiałowych. Doktorantka skupiła się na bio-izocyjanianach jako kluczowym, lecz wciąż niedostatecznie rozwiniętym elemencie w dziedzinie zielonych poliuretanów. Autorce udało się zastosować trzy podejścia do wykorzystania bio-izocyjanianów:

- (a) zastosowanie komercyjnego bio-izocyjanianu,
- (b) jego modyfikację w celu kontroli funkcyjności oraz zwiększenia zawartości zielonego węgla,
- (c) syntezę bio-izocyjanianów BDI i ODI metodą Curtiusa z użyciem bezpieczniejszego czynnika – azydki difenylofosforylu, jako alternatywy dla azotku sodu.

Całościowe wyniki badań opisanych w punkcie (c) wraz z rezultatami syntezy PU na bazie tych izocyjanianów nie zostały przedstawione w treści rozprawy, ani w formie opublikowanego lub wysłanego do recenzji manuskryptu. W związku z tym, mimo deklaracji autorki, trudno jest uznać ten etap pracy za w pełni zrealizowany lub udokumentowany. Do charakterystyki uzyskanych materiałów zastosowano szereg nowoczesnych metod analitycznych. Wszystkie przeprowadzone reakcje poliaddycji dały w pełni przereagowane poliuretany, które wykazywały



Politechnika Warszawska

Wydział Chemiczny

dobrą stabilność termiczną w zakresie 237–299°C, wystarczającą do większości typowych zastosowań PU. Zaobserwowano również charakterystyczne dla poliuretanów przebiegi degradacji w 2–3 etapach, a właściwości fizykochemiczne materiałów zależały od zastosowanych surowców. Bio-PU cechowały się większą elastycznością, nieco niższą stabilnością termiczną, niższą krystalicznością i mniejszą wytrzymałością mechaniczną w porównaniu do odpowiedników petrochemicznych. Część z nich była całkowicie lub częściowo przezroczysta.

Uwagi ogólne. Przedłożona praca doktorska podejmuje aktualny i istotny temat związany z badaniami nad syntezą i właściwościami PU pochodzących w pewnej części z surowców odnawialnych (zarówno w części polioli i izocyjanianu), co czyni ją wartościowym wkładem w rozwój wiedzy w dyscyplinie nauki chemiczne. Zastosowane metody badawcze, w tym techniki analityczne i mikroskopowe, zostały odpowiednio dobrane do rozwiązania postawionego problemu, a eksperymenty przeprowadzono w należyty sposób, co pozwoliło na uzyskanie spójnych wyników. Cała dysertacja, włączając składające się na nią publikacje świadczy o zdolności autorki do samodzielnego prowadzenia badań naukowych oraz skutecznego planowania i realizowania złożonych eksperymentów, co podkreśla wysoki poziom merytoryczny rozprawy.

Tytuły rozdziałów i podrozdziałów są adekwatne do prezentowanych w nich treści. Rozprawa, w tym publikacje są ilustrowane, co znacznie ułatwia lekturę i zazwyczaj wyciągnięcie odpowiednich wniosków. Rysunki i schematy, w tym wzory i równania chemiczne przedstawione w dysertacji, w tym w publikacjach są przygotowane w sposób czytelny i estetyczny. Stosowana nomenklatura jest prawidłowa i typowa dla języka angielskiego. Stronę edytorską oceniam pozytywnie.

Zdaniem recenzenta, w rozprawie zabrakło wyraźnego przewodnika po publikacjach naukowych, na których oparto badania. Ich rolę mogłoby pełnić końcowe podsumowanie rozprawy, jednak jego zakres jest zbyt skromny, by spełnić tę funkcję w sposób wystarczający.

Ocena osiągnięć zawartych w rozprawie. Podsumowując, uważam, że przedłożona rozprawa doktorska przedstawia istotne wyniki badań, poprawną dyskusję wyników i prawidłowe wnioski z tematyki o dużym znaczeniu naukowym w dyscyplinie nauki chemiczne. Ponadto:

1. na podstawie analizy treści rozdziału *SECTION I THEORETICAL FRAMEWORK* dysertacji doktorskiej, wstępów literaturowych w załączonych publikacjach oraz przede wszystkim publikacji przeglądowej *Challenges and recent advances in bio-based isocyanate production* (wszystkie elementy omówione w niniejszej recenzji) stwierdzam, że rozprawa doktorska prezentuje ogólną wiedzę teoretyczną Pani mgr inż. Joanny Brzoski w dyscyplinie nauki chemiczne, szczególnie w zakresie informacji o poliuretanach, w szczególności syntezowanych z udziałem bio-surowców, metodach otrzymywania tych surowców jak i bio-PU, a także o ich właściwościach. Doktorantka przygotowała przeglądy literaturowe z dużą dojrzałością naukową, ujęła wszystkie ważne z punktu widzenia badań własnych aspekty opierając je na dużej liczbie odnośników literaturowych. Biegłe posługuje się literaturą naukową w języku angielskim i krytycznie analizuje doniesienia literaturowe.



Politechnika Warszawska

Wydział Chemiczny

2. na podstawie analizy treści publikacji *Friendly Ether and Ester-Urethane Prepolymer: Structure, Processing and Properties, A green route for high-performance bio-based polyurethanes synthesized from modified bio-based isocyanates* oraz *The influence of bio-based monomers on the structure and thermal properties of polyurethanes* składających się na rozprawę doktorską (omówionych w niniejszej recenzji oraz uwzględniając uwagi ogólne z niniejszej recenzji) stwierdzam, że rozprawa doktorska wykazuje umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej przez Panią mgr inż. Joannę Brzoskę. Doktorantka na podstawie przeglądu literatury i we właściwy sposób zdefiniowała problem badawczy i postawiła cele pracy. Następnie odpowiednio zaplanowała, przeprowadziła i przeanalizowała szereg badań z wykorzystaniem zaawansowanych metod instrumentalnych (w tym FTIR, NMR, DSC, TGA, DMTA, SAXS, WAXS, XRD oraz pomiary reologiczne) prowadząc do rozwiązania problemu badawczego.

3. na podstawie analizy treści przedłożonej rozprawy (włączając 4 powiązane publikacje), streszczonej w niniejszej recenzji oraz uwzględniając uwagi ogólne z niniejszej recenzji stwierdzam, że rozprawa doktorska Pani mgr inż. Joanny Brzoski stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego. Badane w pracy układy nie były dotąd przedmiotem badań publikowanych w literaturze naukowej ani technicznej. W wyniku realizacji badań opracowano i scharakteryzowano nowe bio-PU o wysokiej zawartości „zielonego” węgla, otrzymane z zastosowaniem zarówno komercyjnych, jak i zmodyfikowanych bio-izocyjanianów. Mimo że zastosowane metody badawcze i syntetyczne miały charakter standardowy, nowość pracy wynika z unikalnego doboru surowców oraz ich kombinacji, które nie były wcześniej opisywane. Otrzymane materiały wykazywały pełną konwersję reakcji, dobrą stabilność termiczną, zróżnicowane właściwości fazowe, wysoką elastyczność oraz częściową przezroczystość. Opracowane bio-PU mogą stanowić realną alternatywę dla materiałów petrochemicznych w zastosowaniach, gdzie kluczowa elastyczność i stabilność termiczna przy jednoczesnym ograniczeniu śladu węglowego. Badania wpisują się w aktualny nurt zielonej chemii i zrównoważonego rozwoju, odpowiadając na rosnące zapotrzebowanie przemysłu na materiały przyjazne środowisku. Cel rozprawy został zrealizowany w całości.

Wniosek końcowy. Na podstawie przedstawionej w poprzednim punkcie niniejszej recenzji oceny osiągnięć zawartych w rozprawie stwierdzam, że opiniowana przeze mnie dysertacja doktorska Pani mgr inż. Joanny Brzoski spełnia wszystkie wymagania zgodnie z art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce i rekomenduję dopuszczenie jej do publicznej obrony i dalszych etapów postępowania o nadanie stopnia naukowego doktora w dyscyplinie nauki chemiczne.

(podpis recenzenta)