

Prof. dr hab. inż. Janusz Datta
Katedra Technologii Polimerów

Gdańsk, 09.12.2025

Recenzja

rozprawy doktorskiej mgr inż. Anny Tracz
pt. *„Synteza ekoplastyfikatorów z półproduktów pochodzenia odnawialnego”*

Politechnika Śląska

Wydział Chemiczny

Katedra Technologii Chemicznej Organicznej, Bioorganicznej i Petrochemii

Promotor: Prof. dr hab. inż. Sławomir Boncel

Opiekun pomocniczy: Dr Ewa Pankalla

Praca sfinansowana przez MNiSzW w ramach programu ”Doktorat wdrożeniowy”

Recenzję wykonano na podstawie uchwały podjętej przez Radę Dyscypliny Nauki Chemiczne Politechniki Śląskiej w dniu 8 października 2025 r.

Modyfikacje polimerów, a także tworzyw polimerowych mają na celu poprawę ich właściwości użytkowych. Obejmują m.in. podwyższenie udarności, zwiększenie odporności na ogień, podwyższenie odporności na starzenie czy ostatnio zwiększenie lub nadanie biodegradowalności. Ważnym zagadnieniem jest także modyfikacja elastyczności polimeru, co można uzyskać poprzez uplastycznienie wyrobów technicznych i stanowi to ok. 90% zastosowań np. do folii technicznych, sztucznych skór, plandek samochodowych, wykładzin, mieszanek

kauczukowych (do wywarzania opon), czy izolacji przewodów elektrycznych. Od strony chemicznej działanie plastyfikatora polega na wnikanii jego cząsteczek pomiędzy łańcuchy polimeru, co skutkuje obniżeniem sił międzycząsteczkowych, a to z kolei powoduje obniżenie temperatury zeszklenia, twardości i wytrzymałości na rozciąganie, przy równoczesnym zwiększeniu jego plastyczności. Plastyfikator wpływa więc bardzo istotnie na strukturę cząsteczkową danego materiału. Najczęściej uplastycznianym polimerem jest polichlorek winylu (PVC). Mniejsze wykorzystanie występuje w przemyśle gum, farb i lakierów oraz klejów. Na rynku światowym dostępne są różne typy plastyfikatorów, które można podzielić np. na ftalanowe i nieftalanowe. W zastosowaniach wrażliwych, najczęściej wykorzystywane są estry kwasów cykloheksanopolikarboksylowych (DINCH), kwasu tereftalowego (DEHT) i kwasu izomasłowego (TIXB) oraz estry kwasu cytrynowego (ACTB). Natomiast ftalany (ftalanu dibutyłu (DPB), czy ftalanu bis(2-etyloheksylu (DEHP)) podejrzewane są o powodowanie różnych problemów zdrowotnych, dlatego ich użycie jest ograniczane albo nawet zakazane np. w opakowaniach do żywności.

Wśród zmiękczaczy nieftalanowych znane są zmiękczacze alternatywne, takie jak cytryniany i adypiniany. Zainteresowanie zmiękczacami bezpiecznymi i produkowanymi w sposób ekologiczny jest zasadne i stale rośnie. Niniejsza praca wpisuje się w ten obszar badawczy – poszukiwania nietoksycznych, proekologicznych zmiękczaczy estrowych. Celem pracy doktorskiej było bowiem opracowanie ekoplastyfikatorów wobec kwasowych cieczy jonowych, które użyto w miejsce konwencjonalnych katalizatorów

Przedłożoną do recenzji pracę doktorską zredagowano na 147 stronach. Zawiera ona spis treści, wykaz skrótów i oznaczeń zastosowanych w pracy, wprowadzenie, cel pracy, część literaturową, część badawczo-wdrożeniową zawierającą opis syntez, wyniki badań i ich omówienie, wykaz osiągnięć, spis rysunków, spis tabel oraz literaturę (141 odnośników).

Część literaturowa (od 17 do 65 strony) stanowi ok. 37% objętości pracy (nie wliczając literatury i dorobku naukowego Kandydatki), co można jeszcze uznać za właściwe proporcje. W rozdziale 4 Doktorantka opisała plastyfikatory, plastyfikację, PVC, migracje plastyfikatorów, estry kwasu sebacynowego, adypinowego i bursztynowego. Zabrakło mi jednak podrozdziału

podsumowującego *studia literaturowe i wyprowadzającego wnioski/uzasadnienie do podjęcia się tego tematu badawczego.*

W rozdziale 5 zatytułowanym *Cześć badawczo - wdrożeniowa* Doktorantka przedstawiła odczynniki chemiczne użyte w pracy, opisała aparaturę do estryfikacji oraz do przygotowania próbek uplastycznionego polichlorku-winyłu, wymieniła techniki do charakterystyki ekoplastów oraz techniki do opisu kompozytów PVC. W podrozdziałach 5.6 i 5.7 opisała odpowiednio syntezy ekoplastów i kompozytów. Wyniki badań i ich omówienie Doktorantka przedstawiła w p. 5.8. Syntezy ekoplastów polegały na reakcji kwasu sebacynowego, bursztynowego lub adypinowego z butan-1-olem lub 2-etylocykloheksan-1-olem. Reakcje prowadzono w różnych warunkach temperaturowych oraz przy różnych stosunkach molowych reagentów wobec katalizatora w postaci cieczy jonowej (IL) (synteza trietylenodiaminy z ponadekwimolarnymi ilościami kwasu siarkowego (VI)) - co było nowością w pracy. Otrzymano estry z wydajnością ok 98-100%. Udowodniono możliwość wielokrotnego użycia katalizatora (10 krotny zawrót katalizatora) w reakcji. Przeprowadzono także testy szybkości mieszania (500, 1000 i 1200rpm). Napisano (str.91), że "przy prędkości mieszania 1000 i 1200rpm reakcja chemiczna jest etapem limitującym, a proces przebiega w obszarze kinetycznym" proszę to wyjaśnić. Czy samo użycie mieszadła magnetycznego nie będzie problem przy zwiększeniu skali eksperymentu/produkcji? Dlaczego nie zastosowano mieszadeł klasycznych - wirnikowych – pracujących w zakresie od 120 do 1200obr/min? Doktorantka opracowała także kompozyty PVC typu „dry-bend”. Przygotowane mieszanki (mieszalnik Labtech) z DBS (sebacynian di-n-butylu), wytłoczyła (wytłaczarka dwuślimakowa), przetworzyła (prasowanie-prasa hydrauliczna) oraz zbadała. W pracy doktorskiej mgr inż. Anna Tracz wskazała na duży potencjał ekoplastyfikatorów do ich przemysłowego wdrożenia. Przygotowane zostały przetwórcze założenia technologiczne oraz receptury mieszanek z PVC z syntezowanym plastyfikatorem DBS. W swoich badaniach Doktorantka wykazała jego dobre właściwości przetwórcze - niską migrację ok. 13% po 28 dniach oraz dużą plastyczność polimeru pod wpływem DBS, co powodowało osiągnięcie znacznego wydłużenia przy zerwaniu próbki kompozytu PVC wynoszącego ponad 350%.

Poza komentarzami, które zamieściłem w recenzji mam jeszcze kilka pytań do których proszę się odnieść podczas publicznej obrony:

- 1) Czy ilość odebranej wody w procesie estryfikacji odpowiadała wartości teoretycznej?
(str.79)
- 2) Czy użycie katalizatora, w postaci protycznej cieczy jonowej, było korzystniejsze od użycia w estryfikacji typowych katalizatorów?
- 3) Czy koszt otrzymywania estrów wg zaproponowanych warunków jest konkurencyjny do komercyjnych analogów?
- 4) Czy w procedurze opisanej na str. 83 komponenty przed użyciem były suszone i wilgoć była kontrolowana K-F?
- 5) Optymalizacja procesu otrzymania produktu wymaga podania funkcji celu. Co było maksymalizowane lub minimalizowane? Np. minimalizacja kosztów produkcji, albo maksymalizacja wydajności czy jakości. Jak było to w tym projekcie?
- 6) „W celu zbadania postępu estryfikacji, przeprowadzono serie eksperymentów” str. 95 - dlaczego nie zbadano kinetyki procesu?

Przechodząc do oceny jakości edytorskiej rozprawy doktorskiej, stwierdzam, że praca została na ogół napisana poprawnie. Pojawiają się od czasu do czasu błędy edytorskie. Wymienię tylko kilka z nich: str. 53 - błąd we wzorze 2-etyloheksanolu (Rys. 21). Str. 77 „.....aby osiągnąć wysoką aktywność i stabilna podczas mieszania” – powinno być „.....stabilność.....”. Str. 110 napisano: „.....oraz wypełniaczy takich jak węglan wapnia” - kreda jest napelniaczem – a to jest inna funkcja niż ma wypełniacz. Napisano „maksymalne wydłużenie aż do zerwania”, a powinno być wydłużenie przy zerwaniu”; maksymalne naprężenie zrywające”- a powinno być wytrzymałość na rozciąganie. Pojawiły się powtórzenia str. 9 i str. 40 - „Celem pracy.....”. Rysunki 58 i 59 – zostały niepoprawnie narysowane, gdyż strumienie wsadowe zawsze zaznacza się od góry.

Uważam, że uchybienia te nie wpływają na ogólne przekonanie, że dochowano dużej staranności w przygotowanie dysertacji.

Podsumowanie

Doktorantka opublikowała wyniki z tematyki doktoratu w trzech artykułach czasopism należących do listy JCR. Łączny jej dorobek to 4 publikacje. Była uczestnikiem dwóch

konferencji. Jest laureatką grantu rektorskiego (PŚ) w ramach konkursu projakościowego za wysoko punktowaną publikację.

Rozprawa doktorska wykazuje elementy nowości naukowej w obszarze syntezy i badań nowych materiałów z zakresu estrów alkilowych o funkcji plastyfikatorów otrzymywanych wobec protonowych cieczy jonowych - co nie było jeszcze opisywane w literaturze. Stwierdzam, że przyjęty w **pracy cel został osiągnięty** i potwierdzony uzyskanymi wynikami. Doktorantka przeprowadziła syntezy katalizatora w postaci kwasowej cieczy jonowej, ekoestrów alkilowych o funkcji plastyfikatorów, opracowała mieszanki PVC i dokonała analiz materiałów z wykorzystaniem właściwie dobranych technik badawczych m.in. GC czy NMR. Wykazała się specjalistyczną wiedzą podczas analiz uzyskanych wyników.

Przedstawiona do oceny rozprawa doktorska, **spełnia wymagania stawiane pracom doktorskim** określone w art. 13 Ustawy z dnia 14 marca 2003 roku o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. 2017 poz. 1789) w związku z art. 179 Ustawy z dnia 3 lipca 2018r. Przepisy wprowadzające ustawę - Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. 2018 poz.1669 z późn.zm.), w związku z czym, **wnioskuję** do Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Politechniki Śląskiej o **dopuszczenie** mgr inż. Anny Tracz do dalszych etapów postępowania doktorskiego.

Podpisano odręcznie przez autora