



dr hab. inż. Łukasz Kłapiszewski, prof. PP

WYDZIAŁ TECHNOLOGII CHEMICZNEJ

ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań, tel.: +48 61 665 37 48

e-mail: lukasz.klapiszewski@put.poznan.pl, www.put.poznan.pl

Poznań, 22.10.2025 r.

RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

Pani mgr inż. Anny TRACZ

zatytułowanej

Synteza ekoplastyfikatorów z półproduktów pochodzenia odnawialnego

Podstawa: *Uchwała Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Politechniki Śląskiej z dnia 8 października 2025 roku oraz stosowne pismo Przewodniczącej Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Politechniki Śląskiej Pani prof. dr hab. inż. Doroty Neugebauer.*

Podstawa prawna: *zgodność z elementami uwzględnionymi w art. 187 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce.*

Cel i zakres pracy

Przedłożona do recenzji rozprawa doktorska Pani mgr inż. Anny Tracz została zrealizowana w ramach programu „Doktorat wdrożeniowy”, finansowanego przez Ministerstwo Edukacji i Nauki (obecnie Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego), na podstawie umowy trójstronnej nr RJO15/SDW/001-57. Autorka swoje badania realizowała głównie w Katedrze Chemii Organicznej, Bioorganicznej i Biotechnologii Wydziału Chemicznego Politechniki Śląskiej, a także w Grupie Azoty Zakłady Azotowe Kędzierzyn S.A., co finalnie doprowadziło do stworzenia pracy doktorskiej w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych, dyscyplinie: nauki chemiczne. Pracę wykonano pod kierunkiem Pana prof. dra hab. inż. Sławomira Boncla, uznanego eksperta specjalizującego się w szeroko rozumianej chemii i fizykochemii nanomateriałów węglowych, funkcjonalnych nanokompozytów, powłok elektroprowadzących czy katalizy. Rolę opiekuna pomocniczego powierzono Pani dr Ewie Pankalli.

Głównym celem podjętym przez Autorkę w ramach realizowanego doktoratu wdrożeniowego było opracowanie nowej metody syntezy alternatywnych ekoplastyfikatorów w postaci estrów kwasów dikarboksylowych pochodzących ze źródeł odnawialnych oraz zbadanie ich właściwości fizykochemicznych w badaniach aplikacyjnych o charakterze przetwórczym.

W toku prowadzonych prac badawczych Doktorantka zaproponowała innowacyjną metodę wytwarzania ekoplastyfikatorów z wykorzystaniem katalizatorów w postaci protoczynnych cieczy jonowych. Opracowana metoda może przyczynić się do poszerzenia oferty produktowej Grupy Azoty Zakłady Azotowe Kędzierzyn S.A.

Otrzymane w ten sposób funkcjonalne produkty, o ulepszonych właściwościach, mogą znaleźć zastosowanie wszędzie tam, gdzie uplastycznione plastifikatorem tworzywa sztuczne wymagają

lepszych właściwości fizykochemicznych w porównaniu z tradycyjnymi plastifikatorami, w tym wycofanym już z oferty Grupy Azoty Zakłady Azotowe Kędzierzyn S.A. plastifikatorem ftalanowym DEHP (ftalanem di(2-etyloheksylowym)). Zastąpienie tradycyjnego produktu jego ulepszoną, przyjazną dla środowiska wersją znajduje uzasadnienie w nietoksyczności nowego plastifikatora oraz braku jego negatywnego wpływu na środowisko, a także zdrowie i życie ludzi.

Dysertacja doktorska Pani mgr inż. Anny Tracz podejmuje tematykę o wysokiej aktualności i znaczeniu zarówno dla praktyki przemysłowej, jak i dla rozwoju współczesnych nauk chemicznych. Podjęte badania są spójne, innowacyjne i pozostają w pełnej zgodności z najnowszymi kierunkami rozwoju naukowego i przemysłowego. O wysokiej wartości naukowej poruszanej w rozprawie problematyki świadczy również przeprowadzona przeze mnie analiza dostępnych baz publikacyjnych i patentowych, która potwierdza jej unikatowy charakter oraz znaczący potencjał aplikacyjny.

Ocena układu rozprawy

Recenzowana praca doktorska liczy 147 stron maszynopisu w języku polskim, a jej treść wzbogacono o 61 rysunków i 27 tabel. Tytuł pracy doktorskiej, sformułowany przez Autorkę, brzmi: *Synteza ekoplastyfikatorów z półproduktów pochodzenia odnawialnego*. Uważam go za właściwy, adekwatny do zakresu prowadzonych badań oraz treści przedstawionych w rozprawie.

Praca doktorska składa się z następujących elementów (zgodnie z kolejnością występującą w pracy): *Spisu treści* (str. 3–5), *Wykazu skrótów i oznaczeń zastosowanych w pracy* (rozdział 1, str. 6–10), *Wprowadzenia* (rozdział 2, str. 11–15) oraz kolejno – *Celu pracy* (rozdział 3, str. 16), do którego odnosiłem się już we wstępnej części niniejszej recenzji. Należy jednak zauważyć, że w tym miejscu zabrakło próby sformułowania hipotezy badawczej, która mogłaby stanowić logiczny punkt odniesienia dla przyjętych założeń i zakresu badań. Zachęcam Panią, aby w przyszłych pracach naukowych – przed określeniem celów badawczych – rozważyła możliwość zdefiniowania hipotezy, co znacząco ułatwia precyzyjne określenie problemu badawczego oraz planowanie dalszych etapów realizacji badań.

W dalszej części rozprawy Autorka uwzględniła: *Część literaturową* (rozdział 4, str. 17–65), w skład której wchodzi takie podrozdziały, jak: (i) *Plastyfikatory* – str. 17–31, (ii) *Plastyfikacja* – str. 31–33, (iii) *Poli(chlorek winylu)* – str. 33–37, (iv) *Migracja plastifikatorów* – str. 37–38, (v) *Estry kwasu sebacynowego* – str. 39–50, (vi) *Estry kwasu adypinowego* – str. 51–54, (vii) *Estry kwasu bursztynowego* – str. 55–59, (viii) *Estryfikacja z zastosowaniem różnych katalizatorów* – str. 59–61 oraz (ix) *Ciecze jonowe* – str. 62–65.

Pani mgr inż. Anna Tracz, w części poświęconej przeglądowi literatury, dokonała analizy dostępnej wiedzy, odwołując się do 118 pozycji bibliograficznych, w większości aktualnych i pochodzących z czasopism o zasięgu międzynarodowym. Przegląd ten stanowi dobrze przygotowane wprowadzenie do części badawczej pracy, choć ma on raczej charakter syntetyczno-opisowy i w mniejszym stopniu odnosi się krytycznie do najnowszych doniesień literaturowych. Warto byłoby, aby podczas publicznej obrony Doktorantka w zwięzły sposób – np. w formie tabeli, rysunku lub schematu – przedstawiła najważniejsze wnioski z analizy literatury, odnosząc je do własnych wyników badań.

Kolejna część rozprawy stanowi **zasadniczy trzon pracy – Część badawczo-wdrożeniową (rozdział 5)**, w której Autorka uwzględniła następujące podrozdziały:

- *Charakterystyka odczynników* (str. 66–67),
- *Aparatura wykorzystana do estryfikacji w skali laboratoryjnej* (str. 67),
- *Aparatura wykorzystana do przygotowania próbek uplastycznionego PVC* (str. 67),

- *Metody w celu scharakteryzowania ekoplastyfikatora* (str. 68–71),
- *Metody w celu scharakteryzowania kompozytów PVC* (str. 71–76),
- *Syntezy ekoplastyfikatorów* (str. 76–80),
- *Przygotowanie kompozytów PVC* (str. 80–89),
- **Wyniki badań** (str. 89–116),
- *Analiza potencjału rynkowego dla plastyfikatora DBS* (str. 116–119),
- *Wstępne założenia dla projektu procesowego instalacji do otrzymywania plastyfikatora DBS* (str. 119–124),
- **Podsumowanie i wnioski** (str. 125–126).

Strukturę pracy zamykają: *Wykaz osiągnięć naukowych* (rozdział 6, str. 127–128), *Spis rysunków* (rozdział 7, str. 129–133), *Spis tabel* (rozdział 8, str. 134–135) oraz *Literatura* (rozdział 9, str. 136–147), obejmująca łącznie 141 pozycji bibliograficznych.

W pracy nie zamieszczono streszczenia w języku polskim ani angielskim, które w standardowej praktyce naukowej ułatwia szerszemu gronu czytelników szybkie zapoznanie się z zakresem i wynikami badań.

Podsumowując, praca Pani mgr inż. Anny Tracz została uporządkowana w sposób przejrzysty, a oznaczenia poszczególnych elementów umożliwiają czytelnikowi skuteczną orientację w prezentowanym materiale.

Ocena merytoryczna rozprawy

Pani mgr inż. Anna Tracz w swojej pracy doktorskiej opisuje badania nad metodami syntezy alternatywnych ekoplastyfikatorów: sebacynianu di-*n*-butylu, bursztynianu di-*n*-butylu, bursztynianu di-(2-etyloheksylu), adypinianu di-*n*-butylu, adypinianu di-(2-etyloheksylu), poprzez estryfikację kwasu sebacynowego, bursztynowego, adypinowego alkoholami: butan-1-olem oraz 2-etyloheksan-1-olem. Wyszczególnione reakcje katalizowała z zastosowaniem protycznych cieczy jonowych (ILs). Otrzymane ekoplastyfikatory Doktorantka poddała szczegółowej charakterystyce z wykorzystaniem wybranych technik analizy instrumentalnej, takich jak: chromatografia gazowa (GC), spektroskopia magnetycznego rezonansu jądowego ^1H i ^{13}C NMR. Ponadto, w celu oceny właściwości uzyskanych produktów przeprowadzono dodatkowe badania, takie jak: wyznaczenie lepkości dynamicznej, gęstości, współczynnika refrakcji, barwy w stopniach Hazena, a także zawartości wody oznaczonej metodą Karla-Fischera.

W tej części pracy doktorskiej Doktorantka wykazała, że innowacyjne podejście do syntezy ekoplastyfikatorów z wykorzystaniem wodorosiarczanowych cieczy jonowych umożliwia rozwiązanie szeregu problemów charakterystycznych dla zastosowania konwencjonalnych kwasów jako katalizatorów w przemysłowej produkcji tego typu związków. Do najważniejszych spośród tych problemów należą: toksyczność reagentów, duża energochłonność procesów oraz generowanie znacznych ilości odpadów.

Autorka udowodniła, że zastosowane ciecze jonowe charakteryzują się wysoką kwasowością, znaczną aktywnością katalityczną oraz stabilnością w warunkach reakcji. Ponadto, wskazała na ich istotny potencjał aplikacyjny wynikający z prostoty syntezy, łatwości wydzielania z mieszaniny poreakcyjnej, niskich kosztów otrzymywania oraz możliwości wielokrotnego recyklingu. Co szczególnie istotne, Doktorantka potwierdziła, że wydzielona faza IL po wysuszeniu może być ponownie wykorzystana ponad dziesięciokrotnie bez utraty aktywności katalitycznej. Wyniki te jednoznacznie dowodzą, że proponowana metoda stanowi obiecującą alternatywę dla tradycyjnych procesów stosowanych w przemyśle chemicznym.

Zaletą opracowanej metody jest również prowadzenie reakcji w łagodnych warunkach: w zakresie temperatur 70–80°C dla syntezy dialkylbursztynianów i adypinianów oraz $\geq 90^\circ\text{C}$ dla sebacynianu di-*n*-butylu, przy stosunku molowym alkoholu do kwasu równym 4:1 i jedynie 15 mol% katalizatora. Dodatkowo, zastosowanie prostej separacji faz oraz destylacji alkoholu w celu izolacji produktu umożliwia uzyskanie estrów o wysokiej czystości.

Bardzo istotnym elementem wdrożeniowej części rozprawy doktorskiej było również przetestowanie wybranego ekoplastyfikatora – sebacynianu di-*n*-butylu (DBS) – w warunkach laboratoryjnego procesu przetwórczego. W ramach zaproponowanych przez Doktorantkę badań przeprowadzono:

- przygotowanie mieszanki typu *dry-blend* w układzie: polimer – plastyfikator – stabilizator termiczny – kreda, zgodnie z opracowaną recepturą,
- wytłoczenie otrzymanej mieszanki oraz zgranulowanie produktu przy zoptymalizowanych parametrach wytłaczania,
- sprasowanie pomocniczych arkuszy LDPE oraz kompozytów PVC przy dobranych warunkach procesu.

W celu oceny kluczowych właściwości fizykochemicznych wytworzonych kompozytów PVC, a także weryfikacji kompatybilności otrzymanego ekoplastyfikatora z zastosowanym polimerem, Pani mgr inż. Anna Tracz zaproponowała wykonanie badań obejmujących: migrację plastyfikatora, twardość Shore'a typu A, czas procesu plastyfikacji/zmiękczenia polimeru, wytrzymałość na rozciąganie oraz stabilność termiczną materiału.

Na podstawie uzyskanych wyników Doktorantka sformułowała następujące wnioski, które uznaje za najważniejsze osiągnięcia tej części pracy doktorskiej:

- wraz ze wzrostem temperatury zwiększa się wydajność reakcji – najkorzystniejsze warunki otrzymywania DBS przypadają na temperaturę $\geq 90^\circ\text{C}$,
- nie stwierdzono istotnych różnic w wydajnościach reakcji przy zastosowaniu cieczy jonowych w ilości 15% i 30%; w obu przypadkach uzyskano wysoką wydajność DBS na poziomie 98–100%,
- nadmiar alkoholu ma istotne znaczenie ze względu na równowagowy charakter reakcji estyfikacji – najwyższą wydajność estru uzyskano przy sześciokrotnym molowym nadmiarze alkoholu względem kwasu karboksylowego, jednak przy pogorszeniu jednorodności układu; jako najefektywniejszy wariant Doktorantka wskazała czterokrotny nadmiar alkoholu,
- otrzymany ekoplastyfikator DBS charakteryzuje się bardzo dobrymi właściwościami przetwórczymi, o czym świadczy niska migracja (12,78% po 28 dniach) oraz wysoka plastyczność polimeru uplastycznionego DBS – wydłużenie próbki PVC-DBS przekroczyło 350%.

Na szczególną uwagę zasługuje również przeprowadzona przez Autorkę analiza potencjału rynkowego plastyfikatora DBS, obejmująca m.in. jego konsumpcję w podziale na regiony geograficzne oraz odniesienie do światowych wartości rynku DBS wraz z prognozami na kolejne lata. Dodatkowo, Pani mgr inż. Anna Tracz opracowała wstępne założenia projektu procesowego instalacji do wytwarzania plastyfikatora DBS, obejmujące podstawowy schemat blokowy zarówno procesu otrzymywania katalizatora, jak i przebiegu reakcji prowadzącej do uzyskania DBS. Uzupełnieniem tego etapu pracy było zaproponowanie bilansu masowego Sankeya dla procesu produkcji 1000 kg plastyfikatora DBS oraz przedstawienie założeń do wstępnego bilansu cieplnego dla tej samej ilości produktu.

Podsumowując całość rozprawy doktorskiej, stwierdzam, że założone cele badawcze oraz przyjęta koncepcja zostały właściwie opracowane i konsekwentnie zrealizowane.

W tym miejscu pozwolę sobie jedynie wskazać kilka drobnych uwag, pytań i komentarzy, które jednak w żadnym stopniu nie obniżają wartości merytorycznej pracy ani nie podważają mojej pozytywnej oceny:

- dysertacja doktorska zawiera drobne błędy edytorskie i stylistyczne (m.in.: brak znaków interpunkcyjnych, literówki, podwójne spacje, *etc.*), których nie będę w tym miejscu szczegółowo przytaczał,
- w pracy pojawiają się sporadyczne zdania w formie osobowej, podczas gdy w rozprawach naukowych zaleca się stosowanie formy bezosobowej. W przyszłych opracowaniach warto konsekwentnie używać konstrukcji bezosobowych, co zwiększa formalny i obiektywny charakter tekstu,
- w języku polskim podpisy rysunków, wykresów i tabel nie powinny kończyć się znakiem interpunkcyjnym – zdarzały się drobne odstępstwa;
- zwracam także uwagę na potrzebę ujednolicenia zapisu nazw taksonomicznych organizmów, w szczególności nazw bakterii, które – zgodnie z obowiązującymi zasadami nomenklatury – powinny być zapisywane kursywą,
- w tekście rozprawy należałoby ujednolicić także sposób zapisu jednostki temperatury ($^{\circ}\text{C}$). Obie formy – z odstępem (np. 25°C) i bez odstępem (np. 25°C) – są dopuszczalne, jednak w całej pracy należy stosować jeden, konsekwentny zapis,
- część rysunków cechuje się ograniczoną jakością graficzną (np. rys. 8, 11, 51, 54). W przyszłych opracowaniach należałoby zadbać o ich lepszą czytelność i spójność wizualną,
- w tekście znajduje się odwołanie do rys. 26 (str. 71), jednak jego zawartość nie odpowiada przedstawionej treści,
- w kilku miejscach rysunki zostały rozdzielone z ich podpisami, co zaburza czytelność i estetykę układu pracy (np. str. 97–99). W przyszłych pracach warto unikać takiego rozdzielania,
- na str. 108 zastosowano zapis „wypacanie plastyfikatora”, według mnie to stwierdzenie jest nieprecyzyjne, czy mogę prosić o krótki komentarz?
- jakie były główne ograniczenia lub trudności w zastosowaniu wodorosiarczanowych cieczy jonowych w syntezie ekoplastyfikatorów, i w jaki sposób zostały one przez Panią rozwiązane?
- czy przeprowadziła Pani może badania porównawcze wydajności reakcji z użyciem konwencjonalnych katalizatorów w takich samych warunkach? Jeśli tak, jakie wnioski można z nich wyciągnąć? Jeśli nie, to może dysponuje Pani jakimiś wnioskami zaczerpniętymi z dostępnej literatury?
- czy możliwe jest zastosowanie uzyskanych ekoplastyfikatorów w innych polimerach niż PVC, np. w elastomerach lub poliolefinach?
- jak Pani sądzi, jakie będą główne wyzwania przy skalowaniu procesu syntezy DBS do poziomu przemysłowego?

Mimo wskazanych wyżej drobnych uwag w postaci komentarzy czy sugestii dotyczących opisów metodyki oraz układu pracy chciałbym podkreślić wysoki poziom merytoryczny całej rozprawy oraz rzetelność i zaangażowanie Pani mgr inż. Anny Tracz. Praca jest przemyślana, samodzielnie wykonana i wnosi istotny wkład naukowy, a nade wszystko praktyczny w tematyce syntezy i zastosowania ekoplastyfikatorów. Moja opinia o recenzowanej pracy jest bardzo pozytywna.

Ocena całego dorobku naukowego

Całkowity dorobek naukowy wyrażony jest w postaci 4 artykułów naukowych w czasopismach z listy filadelfijskiej, które opublikowane zostały w: *Journal of Energy Storage, Materials, Przemysł Chemiczny* oraz *Royal Society Open Science*. Łączna wartość współczynnika oddziaływania *Impact Factor* dla tych publikacji wynosi 16,055 (średnia w przeliczeniu na 1 publikację: ~4,01). Z kolei, sumaryczna liczba punktów MEiN jest równa 410. Są to wartości w pełni wystarczające, jak na Osobę realizującego swoją pracę w ramach programu „Doktorat wdrożeniowy”.

Doktorantka zaprezentowała ponadto jeden komunikat ustny (III Konferencja Naukowo-Techniczna w Gliwicach, 2019 r.) oraz jeden poster (I Regionalna Konferencja Innowacje – Innowacyjność, 2022 r.).

Dodatkowo, Pani mgr inż. Anna Tracz brała udział w kursie *Nature Masterclasses* na podstawie wniosku złożonego w programie wspierającym zwiększenie zdolności młodych naukowców w zakresie publikowania w wysoko punktowanych czasopismach oraz ubiegania się o prestiżowe projekty międzynarodowe. Doktorantka była także beneficjentką grantu rektorskiego w ramach programu projakościowego na granty za publikacje wydane w czasopismach TOP1, TOP10, czasopismach *Nature* lub *Science* oraz za monografie w wysoko punktowanych wydawnictwach, w ramach programu Inicjatywa Doskonałości Uczelnia Badawcza za publikację *Dibutyl Sebacate as PVC Ecoplastizer – Economic Synthesis and Functional Properties* w czasopiśmie *Royal Society Open Science*.

Całokształt dorobku naukowego, wyszczególnionego przez Doktorantkę w pracy doktorskiej, oceniam pozytywnie. Chciałbym jednak prosić, aby podczas publicznej obrony Pani mgr inż. Anna Tracz krótko pochwaliła się także swoim dorobkiem zawodowym.

Wniosek końcowy

Podsumowując, rozprawa doktorska Pani mgr inż. Anny Tracz reprezentuje bardzo dobry poziom naukowy, przyjęta metodologia badawcza została konsekwentnie wdrożona, a uzyskane wyniki stanowią istotny wkład w rozwój wiedzy w zakresie syntezy i zastosowania ekoplastyfikatorów. Dodatkowo, zrealizowane badania praktyczne i wdrożeniowe jednoznacznie potwierdzają skuteczność programu „Doktorat Wdrożeniowy” jako narzędzia wspierającego rozwój innowacyjnych rozwiązań o znaczeniu przemysłowym.

Na podstawie oceny dysertacji doktorskiej Pani mgr inż. Anny Tracz zatytułowanej *Synteza ekoplastyfikatorów z półproduktów pochodzenia odnawialnego* jednoznacznie stwierdzam, że recenzowana praca spełnia wszystkie wymogi ustawowe i zwyczajowe stawiane rozprawom doktorskim. Dlatego wnioskuję do Wysokiej Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Politechniki Śląskiej o przyjęcie pracy i przeprowadzenie dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Podpisana odręcznie przez
p. Łukasza Kłapiszewskiego