

Dr hab. inż. Ryszard Fryczkowski prof. UBB

Bielsko-Biała dn. 15.12.2023r

Katedra Inżynierii Materiałowej

Wydział Inżynierii Materiałów, Budownictw i Środowiska

RECENZJA

Pracy doktorskiej Pani mgr inż. Joanny Czogały

„Nowe polimeryczne i mieszane plastyfikatory polichlorku winylu o istotnie ograniczonej lub zerowej migracji”

Praca została wykonana w Katedrze Fizykochemii i Technologii Polimerów na Wydziale Chemicznym Politechniki Śląskiej

pod kierownictwem Promotora prof. dr hab. inż. Mieczysława Łapkowskiego i opiekunów naukowych dr Ewy Pankally i dr inż. Romana Turczyzna

Podstawa opracowania:

Recenzję wykonano na podstawie Uchwały Rady Dyscypliny Inżynierii Materiałowej, Politechniki Śląskiej z dnia 11.10.2023 r.

Ocenę rozprawy przygotowano zgodnie z warunkami określonymi w art.187 Ustawy *Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce* z dnia 20 lipca 2018 r. (Dz.U. z 2018 r. poz.1668 z późn. zm.).

Uwagi ogólne.

Polimery, jako rozległa grupa materiałów, odgrywają fundamentalną rolę w dzisiejszym świecie, przede wszystkim dzięki ich niezwykłym właściwościom i wszechstronności zastosowań. Wśród nich, polichlorek winylu (PCW) wyróżnia się, jako jeden z najważniejszych, o długiej historii i obszernym zakresie zastosowań. Jako syntetyczny polimer termoplastyczny, PCW charakteryzuje się trwałością, odpornością na czynniki chemiczne oraz możliwością modyfikacji. W swojej pierwotnej formie, PCW jest białym proszkiem produkowanym w procesie polimeryzacji emulsyjnej lub suspensyjnej, który jest materiałem twardym, kruchym, ze słabą zdolnością do płynięcia i ograniczoną stabilnością termiczną. Możliwość regulacji właściwości użytkowych i przetwórczych PCW poprzez dodawanie różnorodnych komponentów, takich jak plastyfikatory, stabilizatory UV i termiczne, smary, czy napełniacze, podczas wstępnej granulacji, jest kluczowym aspektem tego materiału.



Zastosowania PCW są niezwykle różnorodne, sięgając od rur i profili budowlanych, przez wykładziny podłogowe, aż po medyczne rurki i pojemniki na krew. Interesujący jest również wpływ PCW na środowisko naturalne i zdrowie człowieka, który stał się tematem licznych dyskusji, zwłaszcza w kontekście uwalniania związków chloru, dodatków stosowanych w produkcji, takich jak plastyfikatory, oraz problemów związanych z recyklingiem tego polimeru.

Kwestia potencjalnej szkodliwości plastyfikatorów stosowanych w produkcji polichlorku winylu (PCW) od lat budzi szerokie kontrowersje. Pochodzenie tych obaw jest zrozumiałe, biorąc pod uwagę, że plastyfikatory to związki małowcząsteczkowe, które mogą stopniowo uwalniać się z materiału w trakcie jego użytkowania, przenikając do otaczającego środowiska. Dodatkowo, niepokój ten jest potęgowany przez fakt, iż wiele z tych substancji posiada właściwości rakotwórcze, co zostało potwierdzone w badaniach naukowych. Takie uwalnianie plastyfikatorów nie tylko stanowi zagrożenie dla zdrowia, ale także może radykalnie zmieniać właściwości użytkowe samego PCW, osłabiając jego pierwotne cechy i efektywność. W rezultacie, ta problematyka skłania do głębszej refleksji nad bezpieczeństwem stosowania PCW i poszukiwania alternatywnych, bezpieczniejszych rozwiązań w jego produkcji.

Badania nad ograniczeniem migracji plastyfikatorów w polichlorku winylu (PCW) są podejmowane na wielu płaszczyznach, uwzględniając różnorodne podejścia i metody. Jednym z kierunków jest rozwój nowych związków o bardziej złożonej, przestrzennej strukturze, co potencjalnie może ograniczyć ich migrację. Innym podejściem jest tworzenie plastyfikatorów polimerycznych oraz chemiczne modyfikacje już istniejących plastyfikatorów.

W ramach przedstawionej pracy doktorskiej, głównym celem badawczym doktorantki było opracowanie nowych plastyfikatorów poprzez chemiczną modyfikację komercyjnie produkowanych substancji przez firmę ZAK S.A. Ten cel harmonijnie wpisuje się w globalny trend zastępowania dotychczasowych, potencjalnie rakotwórczych plastyfikatorów, nowymi rodzajami o niższych współczynnikach migracji z polimeru. Takie innowacyjne podejście ma na celu nie tylko zwiększenie bezpieczeństwa użytkowania PCW, ale również poprawę jego właściwości ekologicznych, co jest kluczowe w kontekście współczesnych wyzwań środowiskowych.

Charakterystyka poszczególnych części recenzowanej pracy

Przedstawiona do recenzji praca doktorska jest realizowana w ramach programu „Doktorat Wdrożeniowy”. Posiada charakter technologiczny co uwidacznia się zarówno w stylu pisania pracy jak również w podejściu do zaproponowanej metodyki badawczej i opisu uzyskanych wyników przeprowadzonych prac badawczych.

Ponieważ praca jest realizowana w zakresie tematycznym związanym z działalnością produkcyjną ZAK S.A. i obejmuje wyniki badań którymi zainteresowany jest Grupa Azoty, praca składa się z dwóch części: jawnej i tajnej.

Opis części jawnej pracy

Układ rozprawy jest klasyczny i prawidłowy jak dla tego typu prac, obejmuje: wprowadzenie, przegląd literaturowy oraz część doświadczalną. Zawartość pracy (łącznie 133 strony maszynopisu) Autorka wzbogaca ponadto o jej liczne podsumowania czynione po znaczących częściach pracy, zestawieniem stosowanych skrótów, a także wykaz cytowanej literatury (134 pozycji).

Przegląd literatury

Studium literaturowe zawarte w recenzowanej rozprawie doktorskiej jest podzielone na kilka obszernych części. W pierwszym segmencie, autorka skupia się na mechanizmach plastyfikacji polimerów, przedstawiając w przystępny sposób teorie takie jak teoria żelu, teoria smarności oraz teoria objętości swobodnej. Wartościowe jest również włączenie opisu techniki spektroskopii FTIR jako metody badania interakcji i mieszalności polimeru z plastyfikatorem. Należy jednak zauważyć, że pominięcie wykorzystania tej techniki w praktycznej części badań niewątpliwie wpłynęło na ograniczenie wartości naukowej pracy.

Dalsza część przeglądu koncentruje się na różnorodności klasyfikacji plastyfikatorów stosowanych w literaturze, co umożliwi czytelnikowi lepsze zrozumienie umiejscowienia tematyki pracy w kontekście praktycznych zastosowań tych substancji. Autorka skrótowo opisuje również mechanizmy reakcji transestryfikacji i hydrosilowania, które znalazły zastosowanie w części eksperymentalnej pracy przy tworzeniu nowych plastyfikatorów.

Znaczną część studium literaturowego stanowi analiza efektywności plastyfikacji, obejmująca pomiary migracji plastyfikatorów, badania termiczne (stabilność termiczna, temperatura zeszklenia) oraz badania wytrzymałościowe. W kontekście celów pracy, kluczowym aspektem jest migracja plastyfikatorów, z różnorodnymi metodami jej pomiaru: lotność, ekstrakcja z ciała stałego, migracja do ciała stałego oraz wysięk pod ciśnieniem. W części doświadczalnej autorka skupiła się na dwóch metodach: ługowaniu i migracji do ciała stałego.

Ważnym elementem, w kontekście osiągnięcia celów pracy, jest zbadanie wpływu plastyfikatora na właściwości mechaniczne i termiczne tworzywa polimerowego. Autorka szczegółowo opisuje badania wytrzymałości na rozciąganie i zrywanie, moduł Younga, badania twardości metodą Shore'a oraz wpływ plastyfikatora na temperaturę zeszklenia i stabilność termiczną materiału.

Na zakończenie części literaturowej rozprawy, omówione są doniesienia literaturowe dotyczące tworzenia nowych plastyfikatorów oraz modyfikacji już istniejących, ze szczególnym uwzględnieniem plastyfikatorów pierwszego i drugiego rzędu. Ta część pracy jest szczególnie istotna, gdyż rzuca światło na innowacyjne podejścia w dziedzinie plastyfikatorów PCW.

Cel pracy

Drugim elementem formalnym wydzielonym w postaci odrębnej części pracy, jest krótki fragment tekstu, w którym Autorka określa cel swojej pracy doktorskiej. Celem pracy było opracowanie nowych plastyfikatorów i mieszanin plastyfikatorów PCW na drodze modyfikacji chemicznej komercyjnych plastyfikatorów produkowanych w Grupie Azoty ZAK S.A. w celu ograniczenia ich migracji z materiału polimerowego.

W części tej autorka przedstawiła również zakres planowanych do wykonania w ramach rozprawy prac badawczych.

Część doświadczalna

Celem pracy było opracowanie związków zdolnych do ulepszenia procesu przetwórstwa PCW. Użyto komercyjnych plastyfikatorów DEHT, TOTM, i DBT z Grupy Azoty oraz DEHP – wycofanego z rynku europejskiego z powodu negatywnego wpływu na środowisko i zdrowie.

Pierwszy etap modyfikacji polegał na wzbogacaniu struktury plastyfikatora o atomy chloru, mając na celu zwiększenie kompatybilności z PCW poprzez wzmocnienie oddziaływań międzycząsteczkowych. Oczekiwano, że tak zmodyfikowane związki wykażą zmniejszoną migrację. W badaniach zastosowano różne proporcje molowe reagentów, co pozwoliło na precyzyjną kontrolę składu otrzymanych mieszanin. Wykazano, że nawet niewielka zawartość chlorowanych estrów ogranicza migrację do n-heksanu. Dalsze optymalizacje procesu transestryfikacji chloroalkoholami mogą przyczynić się do większej efektywności i kontroli nad procesem, co ma znaczenie ekonomiczne.

Następnie, przeprowadzono badania właściwości plastyfikowanych folii PCW z nowymi plastyfikatorami, skupiając się na ograniczeniu migracji. Uzyskane wyniki potwierdziły niższą migrację do n-heksanu w porównaniu do niemodyfikowanych estrami, bez znaczącego wpływu na inne właściwości tworzywa. Wyjątkiem były pomiary temperatury zeszklenia (T_g), gdzie zaobserwowano wyższe wartości dla folii z nowymi związkami. Zwrócono również uwagę na potencjalne działanie chlorowanych plastyfikatorów jako dodatków uniepalniających, jednak fakt ten jest kontrowersyjny i wymaga dalszych badań.

Druga modyfikacja polegała na tworzeniu plastyfikatorów polimerycznych poprzez sprzężanie TOTM z wodorosiloksanami. Kluczowe było kontrolowanie zawartości di- i tripodstawionych estrów izoprenolem, gdyż wpływały one na tworzenie sieci polimerowych.

Wyniki wskazały na konieczność dalszych badań nad optymalizacją składu mieszaniny poreakcyjnej, ze szczególnym uwzględnieniem innych estrowych plastyfikatorów niż TOTM.

W pracy zastosowano także nową metodę przygotowania folii wylewanych z roztworu, co pozwoliło na szybką ocenę efektywności nowych plastyfikatorów. Metoda ta, wymagająca mniejszych ilości substratów niż metoda klasyczna, została wdrożona w Laboratorium Aplikacyjnym Plastyfikatorów Grupy Azoty ZAK S.A. Badania porównawcze obu metod, przeprowadzone przez doktorantkę, potwierdziły zasadność stosowania nowej metody do wstępnej oceny nowych związków jako plastyfikatorów PCW.

Uwagi i pytania do pracy

W pracy doktorskiej napotkałem kilka kluczowych kwestii, które wymagają dodatkowych wyjaśnień i przemyśleń.

Pierwsza uwaga dotyczy metodologii i porównywania wyników. Autorka wspomina, że metoda wylewania folii jest często stosowana do oceny mieszalności plastyfikatora z PCW i opisuje tę metodę w szczegółach. Jednak wyniki uzyskane przy jej użyciu porównywane są z wynikami otrzymanymi metodą prasowania granulatu. Różnice w wynikach między tymi dwiema metodami mogą wynikać z odmiennych charakterystyk próbek, takich jak gęstość, porowatość, homogeniczność czy grubość, a także z wpływu pozostałości rozpuszczalnika na migrację plastyfikatora. Autorka zauważa te rozbieżności, ale nie przedstawia wystarczających informacji na temat tego, jak te różnice wpływają na wyniki badań i ich interpretację. W związku z tym, konieczne jest udowodnienie, czy wyniki te miały rzeczywiście istotny wpływ na dalszą część pracy oraz czy można na ich podstawie wnioskować o zdolności dowolnego związku do efektywnej plastyfikacji PCW.

Drugą istotną kwestią jest homogeniczność wylewanych folii i rozkład plastyfikatora w matrycy polimerowej. Proszę o zweryfikowanie, czy przeprowadzono badania w celu potwierdzenia jednolitego rozkładu plastyfikatora w próbkach, co ma kluczowe znaczenie dla wiarygodności wyników i ich zastosowania praktycznego.

Ponadto, na stronie 55 pracy, autorka odnosi się do zmiany koloru próbek podczas badań migracji plastyfikatora do folii z polietylenu, tłumacząc to degradacją termiczną PWC. Proszę o informację, czy to zjawisko zostało wystarczająco zbadane i czy nie jest efektem innych reakcji, np. interakcji polimeru z plastyfikatorem.

Na stronie 59 omówiono wyniki badań nad plastyfikatorem DEHT w folii wylewanej, wskazując, że większe wydłużenie przy zerwaniu w tej próbce wynika z pozostałości rozpuszczalnika THF. Proszę o odpowiedź, czy istnieją inne badania dotyczące wpływu THF na właściwości plastyfikacyjne w kontekście PCW.

Wreszcie, na stronie 61 autorka stwierdza, że utrata masy granulek zachodzi w niższych temperaturach niż w przypadku folii wylewanych. To spostrzeżenie wymaga wyjaśnienia, ponieważ różnice w zachowaniu termicznym mogą mieć istotne implikacje dla zrozumienia właściwości i stabilności plastyfikatorów w różnych formach PCW.

Posumowanie

Podsumowując, praca ta wnosi znaczący wkład w rozwój modyfikacji chemicznej plastyfikatorów w celu ograniczenia ich migracji z PCW, prezentując innowacyjne podejścia i wykazując potencjalne ścieżki dalszych badań w tej dziedzinie.

Jednocześnie pragnę stwierdzić, że przedstawiona do recenzji praca doktorska jest na dobrym poziomie i oceniam ją wysoko. Wskazane wyżej uwagi i sugestie mają charakter drugoplanowy i w sposób wydatny nie obniżają wartości merytorycznej pracy. Zaprezentowane w rozprawie wnioski są spójne i logiczne. Doktorantka w sposób konsekwentny zrealizowała zaplanowane zadania badawcze osiągając główny cel. W świetle literatury przedmiotu, wskazane osiągnięcie stanowi niewątpliwie novum, zarówno w sensie naukowym, jak również w aspekcie szeroko rozumianej praktyki inżynierskiej, dotyczącej wytwarzania nowych rodzajów plastyfikatorów. Sądzę, że może stanowić ono źródło inspiracji do dalszej aktywności naukowej i publikacyjnej Autorki.

Wniosek

Recenzowana dysertacja zawiera szereg bardzo cennych wyników badawczych i mimo przedstawionych uwag krytycznych i potknięć edytorskich Autorki uważam, że rozprawa doktorska Pani mgr inż. Joanny Czogały „Nowe polimeryczne i mieszane plastyfikatory polichlorku winylu o istotnie ograniczonej lub zerowej migracji” spełnia wymogi określone w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. 2018 poz. 1668 z późn. zm.) i na tej podstawie wnoszę o jej przyjęcie i dopuszczenie do publicznej obrony.


Ryszard Fryczkowski