



**CENTRUM BADAŃ  
MOLEKULARNYCH I  
MAKROMOLEKULARNYCH**

ul. H. Sienkiewicza 112, 90-363 Łódź  
tel. (48-42) 6803214, fax (48-42) 6803261  
<http://www.cbmm.lodz.pl>

**POLSKIEJ  
AKADEMII  
NAUK**



HR EXCELLENCE IN RESEARCH

Dr hab. inż. Andrzej Pawlak  
Profesor instytutu

Łódź 5.12.2023 r.

**Opinia o rozprawie doktorskiej mgr inż. Joanny Czogały zatytułowanej „Nowe polimeryczne i mieszane plastyfikatory polichlorku winylu o istotnie ograniczonej lub zerowej migracji”.**

Recenzowana praca powstała w ramach programu „Doktorat wdrożeniowy”. Zawiera część jawną i krótką część tajną, która jest omówiona w osobnym dokumencie.

Rozprawa doktorska liczy 136 stron i ma klasyczny układ, tzn. rozpoczyna się przeglądem stanu wiedzy, następnie jest zdefiniowany cel pracy i następuje opis metodyki badań oraz wyników eksperymentalnych, zakończony podsumowaniem.

W przeglądzie literatury przedstawiono obszernie wiedzę na temat plastyfikatorów stosowanych do poli(chlorku winylu)(PCW), opierając się o 134 pozycje literatury. Doceniając szczegółowość informacji o plastyfikatorach trochę dziwi brak w rozprawie danych liczbowych o efektach jakie dało ich zastosowanie do PCW. Autorka ogranicza się do opisu, że uzyskano polepszenie właściwości, wydłużenie czasu migracji itp. Zamieszczenie choćby kilku przykładów z liczbami, np. zebranych w tabeli, dałoby pewien ogląd skali zmiany właściwości PCW wskutek plastyfikacji.

W tej części rozprawy znalazły się też dwa pojęcia, które wymagają komentarza. Na str. 10 definiuje się objętość swobodną jako „wolną przestrzeń występującą pomiędzy cząsteczkami i atomami w temperaturze powyżej temperatury zeszklenia”. O ile pierwsza część zdania przedstawia poprawną definicję, o tyle nie ma powodu, aby wiązać istnienie objętości swobodnej z jakimś zakresem temperatury.

Poważniejszą kwestią jest niepoprawna definicja modułu Younga. Na str. 25 można przeczytać: „Stosunek wytrzymałości na rozciąganie do wydłużenia określany jest jako moduł Younga (moduł sprężystości podłużnej)”. Niemal takie same zdania definiujące moduł są też w części eksperymentalnej, na stronach 56 i 96. Powyższa definicja jest niepoprawna, bo moduł Younga odnosi się do liniowego odkształcenia sprężystego, czyli początkowego odcinka krzywej naprężenie-odkształcenie, często poniżej 1% odkształcenia. Autorka podała też prawidłową definicję: „Moduł Younga charakteryzuje opór, jaki materiał stawia wydłużeniu sprężystemu i jest wyznaczany w obszarze od 0 do wartości naprężenia, przy której występuje jeszcze zależność liniowa między odkształceniem a naprężeniem”.

Wymieniona w pracy literatura jest obszerna i wskazuje na dobrą orientację mgr inż. Czogała w tematyce badań. Zdziwiło mnie jednak nie uwzględnienie wydanej po polsku książki M. Obłój- Muzaj, B. Świerż-Motysia, B. Szablowska – „Polichlorek winylu”, WNT 1997. Sposób cytowania publikacji nie jest najbardziej przyjazny dla czytelnika. W przypadku książek nie podano zakresu stron, których dotyczy odnośnik. Czterokrotnie przy cytowaniu literatury (poz. 39, 98, 100, 132) pominięto nazwę czasopisma, w którym ukazał się artykuł. Pozycja literatury 57 jest tożsama z 125. Nie wiadomo jakie czasopismo ma skrót „Polym” (poz. 71).

Po przeglądzie literatury zamieszczony został zakres i cel pracy. Właściwie to były dwa cele. Pierwszym z nich było opracowanie nowych plastyfikatorów poprzez modyfikację już istniejących, tak aby ograniczyć ich migrację z tworzywa i nie pogorszyć innych istotnych właściwości PCW plastyfikowanego nowymi związkami chemicznymi (tj. właściwości mechanicznych, stabilności termicznej, temperatury przejścia szklanego). Drugi cel dotyczył opracowania metodyki przygotowania materiałów do badań ich właściwości. Chodziło o pokazanie, na ile kompozycje PCW z plastyfikatorem otrzymane poprzez wylewanie folii z roztworu odpowiadają kompozycjom wytwarzanym poprzez wyłaczanie. Uważam, że mgr inż. J. Czogała jasno przedstawiła cel pracy.

Autorka rozprawy doktorskiej zaplanowała dwa rodzaje modyfikacji plastyfikatorów estrowych: poprzez wprowadzenie atomów chloru do cząsteczki plastyfikatora na drodze transestryfikacji oraz poprzez zwiększenie masy cząsteczkowej stosując transestryfikację z hydrosililowaniem.

Część eksperymentalna zaczyna się od tabel 1-3 zawierających zestawienia parametrów wykonanych transestryfikacji. Doceniając ilość wykonanej pracy laboratoryjnej (50 reakcji) trochę zabrakło mi wprowadzenia mówiącego o tym jak wybierane były parametry procesu, przy trzech możliwych zmiennych: stosunku reagentów, rodzaju katalizatora i temperatury reakcji.

Następnie w rozprawie doktorskiej znalazło się porównanie dwóch metod przygotowywania plastyfikowanego PCW. Do badań wybrano trzy komercyjne plastyfikatory, których skuteczność badano w eksperymentach dotyczących: migracji plastyfikatora z tworzywa, poprawy właściwości wytrzymałościowych, oceny stabilności termicznej, pomiaru temperatury zeszklenia. Taki zestaw metod badawczych pozwalał na scharakteryzowanie najważniejszych właściwości plastyfikowanego PCW. Wnioskiem z przeprowadzonych eksperymentów było to, że folie wylewane z roztworu można używać do porównywania plastyfikatorów, natomiast otrzymane wyniki liczbowe nie są reprezentatywne dla wyrobów objętościowych. Wykazanie możliwości powadzenia badań porównawczych na cienkich foliach z roztworu oznaczało realizację jednego z celów doktoratu.

Pewnej dyskusji wymagają przedstawione w tej części rozprawy badania właściwości mechanicznych. Rysunki 15 i 16 są jedynymi w pracy pokazującymi zależności naprężenia od wydłużenia. Wynika z nich, że te zależności są nieliniowe. Według opisu na osi mierzone były naprężenia rzeczywiste, co wymaga ciągłego monitorowania zmian przekroju odkształcanej próbki. Czy w taki sposób były prowadzone pomiary? Cytowana przez autorkę norma nie uwzględnia zmiany przekroju próbki podczas odkształcenia. Ponadto na kolejnym rysunku (nr 17) przedstawione są inne wartości wytrzymałości na rozciąganie niż można by odczytać z wykresów na rys. 15 i 16. Wymaga to wyjaśnienia.

Brak powiększonych fragmentów początkowych krzywych na rys. 15 i 16 nie pozwala ocenić poprawności wyznaczania modułu sprężystości, a moja wątpliwość bierze się z błędnej definicji podanej na początku rozprawy. Ponadto patrząc na rys. 16 widać, że przy 100% wydłużenia naprężenie dla DEHP wynosi ponad 15 MPa. Jak w takiej sytuacji moduł wyznaczany z początkowego odcinka krzywej miałby mieć niższą wartość, tj. 9.1 MPa ?. Uwaga o niemożliwości weryfikacji przez recenzenta wyników obliczeń modułu Younga dotyczy również pozostałych badań mechanicznych.

W kolejnej części rozprawy scharakteryzowane zostały nowo otrzymane plastyfikatory zawierające w strukturze atomy chloru. Przy użyciu chromatografii gazowej ze spektrometrią masową pokazano, że nowe plastyfikatory są mieszaninami w różnym stopniu podstawionych estrów. Nie mam uwag do tej części pracy.

Następnie doktorantka przeprowadziła ocenę skuteczności zmodyfikowanych estrów w plastyfikowaniu folii z PCW, stosując takie same badania właściwości jak opisane poprzednio. Okazało się, że modyfikacja we wszystkich przypadkach zmniejszyła migrację plastyfikatora do n-heksanu, tym efektywniej im więcej atomów chloru znalazło się w cząsteczkach plastyfikatora. Badania właściwości mechanicznych pokazały niewielkie zmiany w wytrzymałości na rozciąganie i wydłużeniu do zerwania, z wyjątkiem modyfikacji chemicznych tereftalanu di(n-butylu) (DBT), dla którego po modyfikacji wzrastało naprężenie przy zerwaniu, przy równoczesnym zmniejszeniu wydłużenia. Niestety autorka nie załączyła żadnych wykresów naprężenie-odkształcenie, które pozwoliłyby zweryfikować poprawność wyznaczenia wytrzymałości, a w szczególności określenia modułu Younga.

Zmodyfikowane plastyfikatory opóźniły proces degradacji kompozycji z PCW, co stwierdzono w oparciu o badania termogravimetryczne. Zastosowany sposób modyfikacji okazał się jednak nie korzystny z punktu widzenia zakresu temperatur użytecznych dla przyszłego wyrobu, albowiem o kilka stopni uległa podwyższeniu temperatura zeszklenia. Niezależnie od tego trzeba się zgodzić z podsumowaniem badań zaproponowanym przez mgr inż. Czogałę, która stwierdziła, że nowe plastyfikatory mogą - po wykonaniu prób fabrycznych - okazać się interesującą alternatywą dla dotychczas produkowanych.

Ostatnia jawna część rozprawy opisuje badania transestryfikacji trimelitanu tris(2-etyloheksylu) (TOTM) alkoholami z wiązaniami nienasyconymi. Choć w tabeli 3 wymienia się reakcje z trzema alkoholami, to opis w rozdziale 5.3.1. dotyczy już tylko modyfikacji TOTM izoprenolem. Przydałoby się wyjaśnienie dlaczego nie opisano pozostałych. Uzyskane mieszaniny nienasyconych estrów TOTM o różnym składzie, ale z dominacją monopodstawionego estru zostały poddane hydrosililowaniu z wodorosiloksanami o różnej masie cząsteczkowej. Otrzymane w ten sposób plastyfikatory okazały się usieciowanymi. W związku z tym nie można było określić ich składu oraz przeprowadzić badań nad migracją z PCW. Utrudniona była też interpretacja pozostałych badań, charakteryzujących plastyfikowany PCW.

Podsumowując badania nad modyfikacją przemysłowo produkowanych plastyfikatorów, trzeba stwierdzić, że w przypadku plastyfikatorów z atomami chloru w cząsteczce udało się doktorantce ograniczyć ich migrację z PCW, nie pogarszając znacząco innych ważnych właściwości. Oznacza to osiągnięcie drugiego głównego celu prowadzonych badań.

Część jawną rozprawy kończy omówienie dorobku naukowego mgr Czogały. Najbardziej wartościowa jest pozycja 1 ze spisu publikacji oraz udział w dwóch zgłoszeniach patentowych. W informacji o zgłoszeniach brakuje podania nazwisk innych współautorów. Czy ich nie było?

Rozprawa zawiera część utajnioną, w której opisano przygotowanie wybranych plastyfikatorów w większej skali oraz wyniki rozszerzonych badań PCW plastyfikowanego z ich udziałem, w tym przeprowadzonych metodami stosowanymi w przemyśle. Ocenę tej części umieściłem w niejawnym załączniku do recenzji, ale przedstawione wyniki nie budzą większych wątpliwości.

Jak zwykle w przypadku tekstów naukowych o dużych rozmiarach występują różne nieścisłości czy błędy edytorskie, zwykle łatwe do poprawienia. Ich lista znajduje się poniżej:

-s. 19. Niezręcznie brzmi: „Mieszanina jest mieszana...”

-s 20. „...wyprostowanie makrocząsteczek.” Czy naprawdę się wyprostowują, czy też chodziło autorce o rozplątywanie?

-s 23. „Zesklenie określane jest jako odwracalna przemiana polimeru ze stanu stopionego...” Raczej „ze stanu ciekłego”. Stan stopiony powstaje w wyższej temperaturze w wyniku topnienia kryształów.

-s. 24. Jest: „...tworzywo poddawanie go okresowym...”

-s. 24. Jest: „tzw. kata stratności”

-s. 38. W tekście jest mowa o czasie prowadzenia reakcji 30 min, ale nie ma takiej wartości w tabeli 1.

-s. 49. Tabela 4. Jeśli w nagłówku kolumny „Czas” jest podana jednostka (h) to nie powinno jej być przy konkretnych wartościach. Tabela 4 powinna być raczej zamieszczona w części o stanie wiedzy.

- s. 60. Rysunki 20 i 21. Nie jest sprecyzowane czy wylewana folia zawiera 10 phr kredy czy nie. Zakładając, że tylko wypraski zawierają 10 phr kredy to skąd się bierze wysoka, 20%, pozostałość w badaniach TGA ?.
- s. 67 i dalsze. Przy widmach GC brakuje informacji jaki był stosunek molowy reagentów dla pokazywanych przykładów. Ponadto czas retencji na rys. 62 jest nieco inny niż na rys. 57.
- s. 68. Tabela 1 to faktycznie tabela 7.
- s. 71. Rysunek 29 ma zły podpis, taki sam jak na rys. 27.
- s. 89. Rysunek 41. Brak jest wytłumaczenia jaka jest przyczyna spadku migracji DBT6Cl\_1-15 po 5-10 h?
- s. 101. Temperatura zeszklenia DEHP-6Cl\_1-2 jest wyższa, a nie niższa w stosunku do DEHP.
- s. 114. Jest: „wydłużenie przy zerwaniu....wynosiło od 5 do 232% (rysunek 70)”. Na wspomnianym rysunku są przedstawione inne wartości.
- s. 124. Nazwa wydawnictwa powtórzona przy poz. 15. Brak numerów stron przy poz. 19.
- s 125. Poz. 27. - dziwne określenie „aprol”.

Opisane w rozprawie wytworzenie zmodyfikowanych plastyfikatorów o ograniczonej migracji z PCW stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego. Mgr inż. Joanna Czogała pokazała, że ma umiejętność prowadzenia pracy naukowej i wyciągania wniosków z wyników przeprowadzonych badań.

**Uważam więc, że spełnione zostały warunki określone w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. – „Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce” i wnioskuję do Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Politechniki Śląskiej o dopuszczenie mgr inż. Joanny Czogały do publicznej obrony rozprawy doktorskiej.**

APaulak