



Kraków, 15.12.2023r.

### Recenzja

pracy doktorskiej Pani mgr inż. Joanny Czogała pt. „Nowe polimeryczne i mieszane plastyfikatory polichlorku winylu o istotnie ograniczonej lub zerowej migracji”

Praca doktorska Pani mgr inż. Joanny Czogała pt. „Nowe polimeryczne i mieszane plastyfikatory polichlorku winylu o istotnie ograniczonej lub zerowej migracji” została wykonana w ramach programu „Doktorat wdrożeniowy” pod opieką naukową promotora Pana prof. dr hab. inż. Mieczysława Łapkowskiego i opiekunów pomocniczych Pani dr Ewy Pankalla (Grupa Azoty Zakłady Azotowe Kędzierzyn S.A.) i Pana dr inż. Romana Turczyńskiego. Pracę zrealizowano w Katedrze Fizykochemii i Technologii Polimerów na Wydziale Chemicznym Politechniki Śląskiej, a Doktorantka jest pracownikiem Grupy Azoty Zakłady Azotowe Kędzierzyn S.A. Rozprawa doktorska liczy 136 stron i zawiera wykaz stosowanych skrótów, przegląd literaturowy, opis celu i zakresu pracy, część eksperymentalną, wyniki i dyskusję, podsumowanie, bibliografię (134 pozycje) oraz informację o dorobku naukowym Doktorantki.

Celem recenzowanej pracy doktorskiej było opracowanie nowych zmiękczaczy i mieszanin zmiękczaczy o ograniczonej migracji z poli(chlorku winylu) poprzez modyfikację chemiczną plastyfikatorów wytwarzanych w Grupie Azoty ZAK S.A., głównie tereftalanu bis(2-etyloheksylu) (DEHT), jak również tereftalanu di(n-butylu) (DBT) i trimelitanu tris(2-etyloheksylu) (TOTM).

Plastyfikatory stanowią grupę dodatków do polimerów, głównie jednego z masowo produkowanych polimerów - poli(chlorku winylu) (PCW), które ułatwiają przetwarzanie tworzywa i nadają mu cechy elastyczności. Większość zmiękczaczy

PCW stanowiły estry kwasu o-ftalowego, które z uwagi na ryzyka zdrowotne i środowiskowe przestają być stosowane, natomiast w ich miejsce są wprowadzane plastyfikatory nieftalanowe, w tym estry kwasu tereftalowego, takie jak wytwarzany przez Grupę Azoty ZAK S.A. tereftalan bis(2-etyloheksylu) (DEHT), nazwa handlowa Oxoviflex™. W licznych ośrodkach akademickich i przemysłowych centrach badawczych wciąż trwają intensywne badania nad nowymi plastyfikatorami o polepszonych właściwościach w porównaniu do aktualnie stosowanych.

W tym kontekście celem recenzowanej pracy doktorskiej było opracowanie nowych zmiękczaczy i mieszanin zmiękczaczy o ograniczonej migracji poprzez modyfikację chemiczną plastyfikatorów produkowanych w Grupie Azoty S.A. oraz określenie właściwości tworzyw PCW modyfikowanych przy zastosowaniu otrzymanych plastyfikatorów. Modyfikację chemiczną przeprowadzono na drodze wbudowania atomów chloru w strukturę plastyfikatora lub modyfikację struktury zmiękczacza powodującą zwiększenie jego masy molowej (plastyfikator oligomeryczny). W ramach realizacji pracy opracowano także sposób wstępnego określenia przydatności danego związku jako zmiękczacza analizując właściwości materiałów PCW wylewanych z roztworu.

Tak sformułowany cel pracy należy uznać za poprawny i wpisujący się w aktualne trendy chemii i technologii polimerów oraz ochrony środowiska.

Przegląd literaturowy, dokonany przez mgr inż. Joannę Czogała i przedstawiony w drugim rozdziale rozprawy doktorskiej, obejmuje m.in. opis mechanizmu plastyfikacji, podział plastyfikatorów, przedstawienie metod badania efektywności zmiękczenia i stabilności układu PCW-plastyfikator oraz wyniki badań nad nowymi plastyfikatorami pierwszo- i drugorzędowymi. Przygotowany przez Doktorantkę opis literaturowy umiejętnie wprowadza czytelnika w zagadnienia plastyfikacji polimerów, w tym przede wszystkim poli(chlorku winylu). Odpowiednio dobrane źródła literaturowe, zarówno „klasyczne”, jak i najnowsze, pozwalają na zapoznanie się z aktualnym stanem wiedzy w tym ważnym z naukowego i aplikacyjnego punktu widzenia obszarze chemii i technologii polimerów. Warto byłoby jednak zamieścić podsumowanie części literaturowej, również w kontekście celu i zakresu własnej pracy doktorskiej.

W części eksperymentalnej rozprawy doktorskiej mgr Czogała opisała stosowane odczynniki, sposób syntezy i analizy związków otrzymanych na drodze reakcji transestryfikacji oraz reakcji sprzęgania, jak również sposób przygotowania plastyfikowanego PCW poprzez wylewanie z roztworu oraz metodą wyłaczania. Badania aplikacyjne otrzymanych tworzyw PCW obejmowały określenie odporności na migrację do LDPE, odporności na ekstrakcję, właściwości wytrzymałościowych, stabilności termicznej, temperatury zeszklenia oraz cech powierzchni i przełomu. Przedstawiony w części eksperymentalnej pracy doktorskiej opis jest kompletny i prawidłowo przedstawiony.

Kolejny, najobszerniejszy rozdział pracy (72 strony) to rozdział zatytułowany „Wyniki i dyskusja”, w którym Doktorantka zawarła i omówiła uzyskane w trakcie realizacji pracy doktorskiej wyniki swoich badań. W pierwszej mierze mgr Czogała opisała wyniki prac nad dostosowaniem znanej metody wylewania z roztworu („solution casting”, „solvent casting”), stosowanej szeroko w praktyce laboratoryjnej, do przygotowania tworzyw analizowanych następnie w celu oszacowania przydatności danego związku jako potencjalnego plastyfikatora PCW. Pomimo konieczności stosowania rozpuszczalnika (THF), w metodzie tej – z racji jej skali - stosuje się znacznie mniejsze ilości zmiękczacza w porównaniu do metody klasycznej obejmującej proces wyłaczania. W tym kontekście warto byłoby rozważyć w przyszłych badaniach zastosowanie mini-wyłaczarki, w której niewielka strefa uplastycznienia wraz z kanałem zwrotnym o pojemności kilku gram pozwala na homogenizację materiału, także z dodatkami, takimi jak kreda, i przygotowanie próbek do dalszych badań fizykochemicznych.

Doktorantka przeprowadziła badania porównawcze, analizując właściwości folii PCW wylewanych z roztworów i klasycznie zmiękczonego polimeru; otrzymane wyniki, choć różne, świadczą o zachowaniu trendów, co pozwoliło na wdrożenie opracowanej metody wylewania filmów PCW z roztworu THF do praktyki Laboratorium Aplikacyjnego Plastyfikatorów Grupy Azoty ZAK S.A. jako procedury mającej na celu wstępne oszacowanie przydatności nowych związków jako plastyfikatorów poli(chlorku winylu).

Następnie mgr Czogała przedstawiła wyniki badań nad otrzymywaniem nowych plastyfikatorów zawierających atomy chloru – wprowadzenie atomów chloru w strukturę zmiękczacza miało na celu zwiększenie intensywności oddziaływań pomiędzy cząsteczkami plastyfikatora a makrołańcuchami PCW, skutkujące zmniejszeniem efektu migracji plastyfikatora z tworzywa. Kandydatka dokonała modyfikacji chemicznej trzech plastyfikatorów wytwarzanych w ZAK S.A. - tereftalanu bis(2-etyloheksylu) (DEHT), tereftalanu di(n-butylu) (DBT) i trimelitanu tris(2-etyloheksylu) (TOTM), jak również wycofanego z produkcji ortoftalanu bis(2-etyloheksylu) (DEHP) poprzez wprowadzenie atomów chloru na drodze reakcji transestryfikacji, stosując chloroalkohole - 6-chloroheksan-1-ol i 8-chlorooktan-1-ol. Dobrała odpowiednie warunki procesu transestryfikacji i stosując metodę GC/MS potwierdziła wg określonej procedury analitycznej strukturę otrzymanych związków. W tym miejscu pragnę zapytać, czy oprócz zastosowania jednej metody sprzężonej (GC/MS) do identyfikacji otrzymanych związków chemicznych, Doktorantka rozważała użycie innych metod spektroskopowych? Ogólnie, wobec braku konieczności długotrwałego prowadzenia reakcji transestryfikacji, znaczną efektywność procesu modyfikacji oraz stwierdzony efekt ograniczenia migracji plastyfikatora z tworzywa, opracowane rozwiązanie korzystnie rokuje pod względem wdrożeniowym, co jest kluczowym efektem doktoratu wdrożeniowego. Obecność chloru w cząsteczce plastyfikatora może również wpływać na obniżenie palności tworzyw PCW, jednak ta hipoteza wymaga weryfikacji.

Drugą grupą modyfikowanych plastyfikatorów były produkty polimeryczne otrzymane w wyniku reakcji sprzęgania trimelitanu tris(2-etyloheksylu), modyfikowanego poprzez wprowadzenie wiązań nienasyconych w reakcji transestryfikacji z izoprenolem, z wodorosiloksanami. Jednak wobec występowania w mieszaninie po reakcji transestryfikacji estrów di- i tri-podstawionych izoprenolem, podczas hydrosililowania powstawały nierozpuszczalne sieci polimerowe. Próby otrzymania mieszanin zawierających jedynie monopodstawione estry nie powiodły się, zatem do dalszych badań wybrano pochodne o najmniejszej zawartości estrów di- i tri-podstawionych izoprenolem, jednak właściwości folii PCW modyfikowanych plastyfikatorami otrzymanymi na drodze hydrosililowania były istotnie gorsze aniżeli właściwości folii plastyfikowanych niemodyfikowanym trimelitanem tris(2-etyloheksylu). Trzeba jednak zaznaczyć, że chociaż otrzymane produkty reakcji

sprzęgania TOTM z polimetylohydroksiloksanem nie wykazują potencjału aplikacyjnego, to otrzymane wyniki, opisane w recenzowanej rozprawie doktorskiej, wnoszą wkład w wiedzę na temat możliwości modyfikacji trimelitanu tris(2-etyloheksylu).

Praca doktorska mgr inż. Joanny Czyguła została przygotowana starannie i przejrzysto; formom opisowym towarzyszą dobrze dobrane, czytelne rysunki i tabele. Z obowiązku recenzenta pragnę wskazać na zauważone drobne błędy i nieścisłości:

- str. 5: „DCS”;
- str. 7: kwasu o-ftaowego”;
- str. 11: „... a wodorem połączonym z atomem węgla a sąsiadującym z atomem ...”;
- Str. 19, 65, 102, etc.: THF-ie (skrótów nie odmieniamy);
- Str. 23: „Temperatura zeszklenia należy do najważniejszych czynników ograniczających zastosowania materiałów polimerowych”?
- str. 24: „DSC (...) temperatury rozkładu” – raczej TG;
- str. 25: „Degradacja termiczna PCW polega na uwolnieniu gazowego chlorowodoru z łańcuchów polimeru”?
- str. 42, 46: „... na chromatografii gazowej ...”; „... na skaningowym mikroskopie elektronowym”;
- str. 48: „wnika do jego macierzy”?
- str. 60, 62, 67, 68, etc.: brak opisu osi na rysunkach ukazujących krzywe TG i DSC oraz sygnały GC i widma MS;

Podsumowując stwierdzam, że mgr inż. Joanna Czogała opracowała nowe zmiękczacze i mieszaniny zmiękczaczy o ograniczonej migracji z tworzywa PCW poprzez modyfikację chemiczną plastyfikatorów wytwarzanych w Grupie Azoty ZAK S.A., głównie tereftalanu bis(2-etyloheksylu) (DEHT) i trimelitanu tris(2-etyloheksylu) (TOTM), jak również określiła właściwości tworzyw PCW modyfikowanych przy zastosowaniu otrzymanych plastyfikatorów. Doktorantka zaproponowała wykorzystanie metody wylewania z roztworu do szacowania przydatności danego

związku jako potencjalnego plastyfikatora PCW, która to metoda została wdrożona do praktyki Laboratorium Aplikacyjnego Plastyfikatorów Grupy Azoty ZAK S.A. Uzyskane w ramach realizacji recenzowanej rozprawy doktorskiej wyniki, również te zawarte w części tajnej rozprawy doktorskiej i dotyczące przeskalowania procesu otrzymywania wybranych modyfikowanych plastyfikatorów, będą wykorzystane w działalności Grupy Azoty Zakłady Azotowe Kędzierzyn S.A. Recenzowana praca doktorska ma charakter wdrożeniowy, stanowi oryginalne rozwiązanie problemu w zakresie otrzymywania nowych zmiękczaczy i mieszaniny zmiękczaczy o ograniczonej migracji z PCW i spełnia wszelkie wymagania ustawowe.

Niniejszym wnoszę do Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Politechniki Śląskiej o dopuszczenie Pani mgr inż. Joanny Czogała do dalszych etapów postępowania w przewodzie doktorskim.



.....  
Prof. dr hab. inż. Krzysztof Pielichowski