Kraków, 2024-12-16

dr hab. inż. Szczepan Bednarz, prof. PK
Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej
Politechnika Krakowska
ul. Warszawska 24
31-155 Kraków

Recenzja rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Kerstin Ledniowskiej pt. „Modyfikatory do tworzyw sztucznych na bazie surowców odnawialnych"

Przedłożona do oceny praca doktorska Pani mgr inż. Kerstin Ledniowskiej została wykonana w Sieci Badawczej Łukasiewicz – Instytucie Ciężkiej Syntezy Organicznej „Blachownia" w Kędzierzynie-Koźle oraz Katedrze Fizykochemii i Technologii Polimerów Wydziału Chemicznego Politechniki Śląskiej w Gliwicach, pod kierunkiem Pani dr hab. inż. Aleksandry Rybak, profesora PŚ jako promotora i Pani dr Hanny Nosal-Kovalenko w roli promotora pomocniczego (ICSO – Grupa Badawcza Biogospodarka). Praca była realizowana w ramach programu „Doktorat wdrożeniowy" współfinansowanego przez Ministerstwo Edukacji i Nauki - numer grantu DWD/4/21/2020 (ze str. 2 rozprawy).

Plastyfikatory odgrywają kluczową rolę w przemyśle polimerowym, modyfikując właściwości tworzyw sztucznych. Dzięki nim możliwe jest dostosowanie materiałów polimerowych do szerokiej gamy zastosowań. Poprawiają one elastyczność i giętkość materiału, poprzez m.in. redukcję oddziaływania między łańcuchami polimerowymi, co prowadzi, przykładowo, do zmniejszenia kruchości materiałów, takich jak PVC, umożliwiając ich zastosowanie w elastycznych foliach, rurach, wężach czy też jako izolacji kabli i przewodów elektrycznych. Umożliwiają uzyskanie materiałów łatwiejszych do formowania i o zwiększonej odporności na pękanie pod obciążeniem, poprawiając przy tym odporność na odkształcenia. Dodatkowo, poprzez obniżenie T_g, dzięki plastyfikatorom tworzywa zachowują elastyczność nawet w niskich temperaturach (poniżej 0°C). I wreszcie, bez

zastosowania plastyfikatorów jako dodatków do „zielonych" polimerów takich jak PLA czy PHA ich zastosowania praktyczne i aplikacyjne nie były by tak szerokie, jak można to obserwować. Plastyfikatory stanowią nieodłączny element współczesnego przemysłu polimerowego, umożliwiając tworzenie zaawansowanych materiałów o szerokim zakresie właściwości i zastosowań. Wraz z postępem technologicznym ich znaczenie w produkcji ekologicznych i zrównoważonych materiałów stale rośnie, a coraz bardziej restrykcyjne przepisy zmuszają przemysł do poszukiwania bezpieczniejszych alternatyw. W nurt ten wpisują się badania opisane w recenzowanej pracy doktorskiej Pani mgr inż. Kerstin Ledniowskiej. Wyzwanie badawcze jakie postawiła sobie Doktorantka (str. 53-54, rozdział 3), czyli synteza nowych ekologicznych plastyfikatorów z surowców odnawialnych jest ważne i interesujące.

Doktorantka jest współautorką dwóch publikacji tematycznie związanych z pracą doktorską, z roku 2022 w *Polymers* z MDPI (Ledniowska K., Nosal-Kovalenko H., Janik W., Krasuska A., Stańczyk D., Sabura E., Bartoszewicz M., Rybak A. Effective, Environmentally Friendly PVC Plasticizers Based on Succinic Acid (2022) Polymers, 14 (7), 12, DOI 10.3390/polym14071295) oraz tegorocznej w JAPPS, w której Doktorantka jest pierwszym i korespondencyjnym autorem (Ledniowska K., Janik W., Nosal-Kovalenko H., Sabura E., Basiak E., Jaszkiewicz A., Rybak A. Epoxidized esters of succinic acid, oleic acid and propylene glycol as an effective bioplasticizer for PVC: A study of processing conditions on the physico-chemical properties (2024) Journal of Applied Polymer Science, 141 (15), art. no. e55218.) Ma również na swoim koncie, co zasługuje na podkreślenie, zgłoszenie patentowe w tematyce rozprawy doktorskiej (P.449838 z 2024). Doktorantka, brała udział również w pracach zespołowych, które nie są związane z jej doktoratem, chociaż tematycznie również dotyczyły plastyfikatorów, łącznie cztery publikacje (wg Scopus 16.12.2024): Janik W., Nowotarski M., Ledniowska K., Shyntum D.Y., Krukiewicz K., Turczyn R., Sabura E., Furgol S., Kudła S., Dudek G. Modulation of physicochemical properties and antimicrobial activity of sodium alginate films through the use of chestnut extract and plasticizers (2023) Scientific Reports DOI: 10.1038/s41598-023-38794-3; Nosal-Kovalenko H., Krasuska A., Warzała M., Robaszkiewicz A., Ledniowska K., Stańczyk D., Hordyjewicz-Baran Z., Bartoszewicz M., Semeniuk I., Zarębska M. Synthesis and characterization of new bio-based nonmigrating poly(vinyl chloride) plasticizers (2023) Journal of Applied Polymer Science DOI: 10.1002/app.53541; Janik W., Ledniowska K., Nowotarski M., Kudła S., Knapczyk-Korczak J., Stachewicz U., Nowakowska-Bogdan E., Sabura E., Nosal-Kovalenko H., Turczyn R., Dudek G. Chitosan-based films with alternative eco-friendly plasticizers: Preparation, physicochemical properties and stability (2023) Carbohydrate Polymers, DOI: 10.1016/j.carbpol.2022.120277; Janik W., Nowotarski M., Ledniowska K., Biernat N., Abdullah,

Shyntum D.Y., Krukiewicz K., Turczyn R., Gołombek K., Dudek G. Effect of Time on the Properties of Bio-Nanocomposite Films Based on Chitosan with Bio-Based Plasticizer Reinforced with Nanofiber Cellulose (2023) International Journal of Molecular Sciences DOI: 10.3390/ijms241713205.

Dysertacja liczy w sumie 230 stron, zawiera, kolejno, streszczenie, spis treści, wykaz skrótów, wprowadzenie, część literaturową (42 strony), cel i zakres rozprawy, część eksperymentalną (24 strony), przedstawienie i omówienie wyników (120 stron), podsumowanie, spis literatury, spis tabel i rysunków, dorobek Doktorantki i załącznik dotyczący szczegółowej analizy widm MS wybranych związków. Autorka rozprawy cytuje łącznie 203 pozycje bibliograficzne, związanych tematycznie z pracą, głównie z okresu ostatnich dwudziestu lat, jak również – sporadycznie – publikacje starsze, co może świadczyć o przeprowadzeniu rzetelnej analizy danych literaturowych. Ponadto, rozprawę ilustruje 100 rysunków (m.in. widma FTIR, chromatogramy, krzywe TG/DTG), a także 55 tabel. Układ pracy nie budzi moich zastrzeżeń i odpowiada ogólnie przyjętemu schematowi dla tego typu publikacji akademickich.

Przegląd literatury (rozdział 2) został podzielony na osiem podrozdziałów. Pierwszy wprowadza w tematykę plastyfikatorów podając definicję pojęć i historię rozwoju tego obszaru przetwórstwa tworzyw sztucznych. Z drugiego można dowiedzieć się sporo na temat mechanizmów plastyfikacji, dalej Doktorantka omawia podział plastyfikatorów według masy cząsteczkowej, rodzaju plastyfikacji i cech szczególnych ich działania. Podrozdział czwarty (interesujący - Recenzent dowiedział się m.in. o istnieniu kardanolu i jego pochodnych) zawiera omówienie najważniejszych plastyfikatorów stosowanych w przemyśle z podziałem na grupy związków, dodatkowo wprowadzając również rozgraniczenie na plastyfikatory petrochemiczne i z surowców odnawialnych. Następnie Doktoranka w kontekście technologii tworzyw sztucznych, krótko charakteryzuje poli(chlorek winylu).

Rozdział 4 to część eksperymentalna, pozwalająca poznać szczegóły warsztatu pracy Doktorantki. Omówiono w nim aparaturę do syntezy estrów-epoksydów w różnej skali, sposoby jej realizacji; zastosowane techniki analityczne, metody badania biodegradacji oraz sposoby przygotowywania i badania uplastyfikowanego PVC (w tym migrację plastyfikatora). *Jednakże w podrozdziale 4.3.1. Chromatografia gazowa Doktorantka nie przytacza informacji na temat sposobu derywatyzacji swoich próbek, tymczasem na widmach GC-MS rys. 38, 41 i dalsze, widnieją struktury analitów po silanizacji. Dlatego podczas obrony poproszę Panią Doktorantkę o uzupełnienie tych informacji. W tym miejscu chciałbym się zapytać Doktorantkę o merytoryczne przesłanki dodawania „świeżej porcji katalizatora MSA" (4.6.1.2. 2 Etap str. 71). Z ciekawości chciałbym również zapytać o*

testy biodegradacji: w jaki sposób było mierzone BZT (aparatura?); dlaczego wybrano glikol etylenowy jako odniesienie?

Rozdział 5 tj. „Wyniki badań i ich omówienie" jest najobszerniejszą częścią rozprawy. Z rozdziału wcześniejszego, wiadomo, że syntezy dotyczą dwóch wariantów plastyfikatorów 1) w formie mieszaniny estrów glikolu propylenowego, kwasu bursztynowego i epoksydowanego kwasu oleinowego oraz 2) wychodząc z glikolu propylenowego, kwasów octowego i bursztynowego. Należy zaznaczyć, że zastosowane związki są substancjami odnawialnymi lub możliwymi do syntezy za skalę przemysłową z surowców odnawialnych. Synteza obu wariantów plastyfikatorów, była odpowiednio trój- lub dwuetapowa i prowadzona w taki sposób by minimalizować ilość produktów polimerycznych estryfikacji - tj. w pierwszym etapie prowadzono estryfikację glikolu kwasem monokarboksylowym, następnie wprowadzano kwas bursztynowy, a finalnie (w wariancie 1) prowadzono epoksydację wiązań podwójnych reszt kwasu oleinowego. W pracy zastosowano powszechnie znane i uznane przez chemików organików (akademickich i przemysłowych) metody estryfikacji i utleniania. Uzyskane produkty reakcji (pośrednie i końcowe) nie były oczyszczane (za wyjątkiem odmywania kwaśnych katalizatorów roztworem wodnym $NaHCO_3$), co jest oczywiście słuszne i ma swoje uzasadnienie w aplikacyjności prowadzonych badań. W ten sposób Doktorantka otrzymywała zawsze, mniej lub bardziej złożoną mieszaninę związków małocząsteczkowych i oligomerów (patrz chromatografia żelowa w podrozdziale 5.4.6.2 – rys. 91). Należy podkreślić, że Doktorantka przeprowadziła bardzo dużą ilość eksperymentów, pracowicie charakteryzując produkty swoich reakcji, zarówno ogólnymi parametrami typu liczby kwasowa lub epoksydowa, jak również chromatograficznie, szacując procentowy udział różnych produktów (estrów) jak również nieprzereagowanych substratów w masie poreakcyjnej. W tym miejscu pojawia się jeszcze raz pytanie (zadane w akapicie wcześniejszym) o derywatyzację próbek, która pozwala m.in. na analitykę na GC kwasów karboksylowych, np. bursztynowego.

Koncepcja pracy omówiona w rozdziale 5 jest bardzo logiczna i praktyczna. W pierwszym etapie badań, przeprowadzono syntezy plastyfikatorów skupiając się na doborze stosunków molowych substratów i katalizatora. Optymalizację prowadzono analizując na bieżąco parametry produktów syntezy, i krok po kroku, doskonaląc preparatykę. Wydaje mi się, że głównym i optymalizowanym parametrem był odpowiednio duży stopień przereagowania substratów (zarówno w etapie 1 jak i 2). *W tym miejscu pojawia się moje pytanie o możliwość zastosowania do badań matematyczno-statystycznych technik planowania eksperymentu (mając też na uwadze późniejsze liczne testy właściwości plastyfikujących, migracji i innych). Czy Dokorantka rozważała ich zastosowanie?* Należy również podkreślić, że wybrane syntezy były również skalowane z rektora 1L na 15L, co budzi

moje uznanie i potwierdza aplikacyjno-wdrożeniowy charakter doktoratu, a także rzetelność prowadzonych przez Doktorantkę badań.

Po zakończeniu pierwszego etapu syntez (nazywanych przez Doktorantkę „wstępnymi"), przeprowadzone zostały próby aplikacyjne, tj. zbadano jak uzyskane produkty działają w roli plastyfikatorów PVC – czyli jak wpływają na przetwórstwo i właściwości PVC. Po tej ocenie, Doktorantka zaprzestała badania bioplastyfikatora wariant 2, ze względu na niezadowalające rezultaty testów aplikacyjnych i skupiła się na doskonaleniu wariantu 1, doprowadzając do powstania optymalnego produktu o kodzie OLGP/16/KB/EP. Produkt ten został szczegółowo scharakteryzowany chemicznie (GC, GC/MS, GPC, FTIR, NMR, TGA) oraz – co ważne z praktycznego puntu widzenia – wyznaczono liczby kwasową, epoksydową, jodową, hydroksylową, estrową, a także zawartość wody. *Pozwolę sobie zwrócić, uwagę, że w interpretacji widm ^{1}H NMR w pracy zabrakło mi odniesienia do powierzchni (całek) sygnałów (np. rys. 94 i 95). Jakie były tego przyczyny? Sugeruję również Doktorantce, zapoznanie się z technikami 2D NMR (HSQC, HMBC, COSY) i ich stosowaniem w swojej pracy badawczej do analizy składu jakościowego różnych mieszanin poreakcyjnych. 2D NMR pozwala w sposób bardziej szczegółowy charakteryzować produkty syntez, unikając przy tym niejednoznaczności protonowego NMR (o czym przyznaje Doktorantka na str. 193 dysertacji).*

Produkt OLGP/16/KB/EP przeszedł również pomyślnie testy aplikacyjne (wykazując m.in. mniejszą migrację niż komercyjny ftalanowy DEHP) i – co ważne - biodegradacji. Doktorantka przeprowadziła również syntezę bioplastyfikatora w ilości ok. 6kg, co stanowi bezsprzecznie dobry krok w kierunku dalszego skalowania produkcji preparatu i komercjalizacji tego rozwiązania. Można zatem stwierdzić, że cel postawiony w doktoracie wdrożeniowym został osiągnięty. *W tym miejscu chciałbym również zapytać Doktorantkę, czy widzi również potencjalne zastosowanie swoich plastyfikatorów do poprawy właściwości, nie tylko PVC, ale również „zielonych" polimerów takich jak, termoplastyczne - polilaktyd lub bakteryjne polihydroksyalkaniany, a nawet nietermoplastycznych - celulozy czy też chitozanu? Chciałbym również zapytać o szacunkowe koszty produkcji Pani plastyfikatora, na tle kosztów produktów konkurencyjnych.*

Od strony stylistycznej, językowej i edytorskiej pracę doktorską oceniam bardzo wysoko. Z obowiązku recenzenta chciałbym jedynie wskazać bardzo nieliczne tego typu niedociągnięcia:

1. We wprowadzeniu str. 11 „a także mogące wpływać na zdrowie człowieka poprzez zaburzać pracę układu hormonalnego"
2. Na str. 15 „Ugrupowania tworzą się, znikają, a następnie reformują"
3. Tytuł rozdziału 2.3.2 „Ze względu na rodzaj plastyfikacji"

4. Na str. 33 „Kwas cytrynowy [...] jest pozyskiwany w procesie fermentacji z owoców cytrusowych, trzciny cukrowej i buraków cukrowych".

W pracy brakuje mi nieco, ogólnego schematu syntez z głównymi kierunkami (zmienianymi parametrami) i nazwami (kodami) zbiorczymi próbek (połączenie i modyfikacja rys. 36 i 37); pozwoliłoby to na szybsze orientowanie się szczegółach eksperymentalnych omawianych w rozprawie. Chciałbym również podkreślić, że wszystkie moje, zawarte w recenzji komentarze mają w większości charakter otwarty, dyskusyjny i w żadnym stopniu nie umniejszają znaczeniu i wartości recenzowanej pracy doktorskiej.

W podsumowaniu, chciałbym wyrazić moje uznanie dla pracy włożonej przez Doktorantkę w wykonanie i opracowanie badań, wymagających dużej liczby syntez i analiz chemicznych, a także prób aplikacyjnych. Dysertacja jest ściśle zorientowana na postawiony w pracy, aplikacyjno-wdrożeniowy cel badawczy (bez wątków pobocznych), który został osiągnięty, a przedstawione wyniki badań stanowią oryginalne rozwiązanie problemu naukowego (opublikowane) o dużym potencjale praktycznym. Praca dotyczy zagadnień związanych z technologią chemiczną i przetwórstwem tworzy sztucznych, co jednoznacznie pozwala ją przypisać do dyscypliny „inżynieria chemiczna".

Reasumując, stwierdzam, że recenzowana rozprawa spełnia wszystkie wymagania stawiane pracom doktorskim zgodnie z przepisami „Ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym". Wnoszę o przyjęcie rozprawy przygotowanej przez mgr inż. Kerstin Ledniowską oraz o dopuszczenie jej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Podpisano odręcznie przez autora

Katedra Biotechnologii i Chemii Fizycznej
ul. Warszawska 24, 31-155 Kraków
tel. +48 12 628 2753, pcbogdal@pk.edu.pl