



dr hab. inż. Piotr Cyganowski, prof. uczelni
Katedra Inżynierii Procesowej
i Technologii Materiałów Polimerowych i Węglowych
Wydział Chemiczny, Politechnika Wroclawska

RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

Pani mgr inż. Kerstin Ledniowskiej
zatytułowanej

„Modyfikatory do tworzyw sztucznych na bazie surowców odnawialnych”

Podstawa: Uchwała Rady Dyscypliny Inżynieria Chemiczna Politechniki Śląskiej nr 52/2024 z dn. 16.10.2024 r. oraz zawiadomienie nr RDICH.512.6.2024 z dn. 16.10.2024 r. Przewodniczącej Rady Dyscypliny Inżynieria Chemiczna Politechniki Śląskiej Pani dr hab. inż. Agaty Jakóbi-Kolon, prof. PŚ.

Podstawa prawna: art. 190 ust. 2 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (j.t. Dz. U. z 2023 r poz. 742, z późn. zm.)

Ocena celu i zakresu rozprawy

Przedłożona do recenzji rozprawa doktorska została zrealizowana w Sieci Badawczej Łukasiewicz – Instytucie Ciężkiej Syntezy Organicznej „Blachownia” oraz w Katedrze Fizykochemii i Technologii Polimerów Politechniki Śląskiej w ramach programu „Doktorat wdrożeniowy” współfinansowanego przez Ministerstwo Edukacji i nauki w ramach grantu nr DWD/4/21/2020. Pracę wykonano pod kierunkiem dr hab. inż. Aleksandry Rybak, prof. PŚ oraz opieką dr Hanny Nasal-Kovalenko z Instytutu Ciężkiej Syntezy Organicznej „Blachownia”.

Celem rozprawy doktorskiej było opracowanie alternatywnych plastyfikatorów poli(chlorku winylu) (PVC), charakteryzujących się mniejszym



HR EXCELLENCE IN RESEARCH



Politechnika Wroclawska

Wybrzeże Wyspiańskiego 27
50-370 Wrocław

www.pwr.edu.pl

REGON: 000001614

NIP: 896-000-58-51

Nr konta:

37 1090 2402 0000 0006 1000 0434



oddziaływaniem na środowisko naturalne i organizmy żywe od powszechnie stosowanych związków z grupy ftalanów.

Związki ftalowe są obecne niezbędne w produkcji wielkotonażowych tworzyw sztucznych będących bazą dla produktów i materiałów uznawanych za istotne osiągnięcia współczesnej cywilizacji. Niestety, związki te są toksyczne oraz negatywnie oddziałują na procesy metaboliczne i rozrodcze organizmów żywych. Ftalany, już przy śladowych stężeniach mogą być przyczyną występowania zaburzeń układu oddechowego i hormonalnego jak również wykazują charakter kancerogenny. Powyższa charakterystyka, połączona z wszechobecnym występowaniem tych substancji jest przyczyną poważnych zagrożeń i wyzwań środowiskowych, skutkujących ścisłą regulacją ich stosowania. Używanie ftalanów jest zakazane w procesach produkcji żywności, zabawek dla dzieci, środków pielęgnacyjnych dla kobiet w ciąży, jak również produktów medycznych. Z uwagi na możliwość migracji plastyfikatorów z opakowań do żywności, w Unii Europejskiej ściśle kontrolowane są dozwolone zawartości ftalanów w materiałach opakowaniowych przeznaczonych do przechowywania produktów spożywczych.

Pomimo, że na rynku dostępne są plastyfikatory będące alternatywą dla powszechnie stosowanych związków z grupy ftalanów, wciąż znaczna większość zastosowań, szczególnie w przypadku procesów przetwórstwa PVC, bazuje na plastyfikatorach ftalanowych. W tym kontekście, podjęcie tematyki badawczej związanej z opracowaniem alternatywnych plastyfikatorów dla PVC należy uznać za w pełni uzasadnione zarówno ze względów naukowych, jak i praktycznych. Problematyka związana z szerokim wykorzystaniem ftalanów, ich negatywnym wpływem na organizmy żywe i środowisko naturalne, jak i również zaostrzone regulacje prawne, stawiają przed przemysłem tworzyw sztucznych trudne wyzwanie związane z koniecznością opracowania bezpieczniejszych i bardziej ekologicznych rozwiązań.

Rozprawa doktorska mgr inż. Kerstin Ledniowskiej nie tylko wpisuje się w aktualne potrzeby rynku i społeczeństwa, ale stanowi również cenny wkład w rozwój nauki o materiałach polimerowych. Opracowanie nowych plastyfikatorów o zredukowanym potencjale migracji i toksyczności ma istotne znaczenie



University Network for Innovation,
Technology and Engineering



HR EXCELLENCE IN RESEARCH



Politechnika Wroclawska
Wybrzeże Wyspiańskiego 27
50-370 Wrocław

www.pwr.edu.pl

REGON: 000001614

NIP: 896-000-58-51

Nr konta:

37 1090 2402 0000 0006 1000 0434



w kontekście ochrony zdrowia ludzkiego oraz środowiska naturalnego, przy jednoczesnym zachowaniu wymaganych właściwości użytkowych produktów.

Wybrany temat badawczy nie tylko spełnia kryteria oryginalności, ale także charakteryzuje się wysokim potencjałem aplikacyjnym, co czyni go wyjątkowo wartościowym dla środowiska naukowego i przemysłowego.

Ocena układu rozprawy

Rozprawę doktorską przygotowano w formie monografii w języku polskim, przedstawionej na 230 stronach maszynopisu. Tytuł „*Modyfikatory do tworzyw sztucznych na bazie surowców odnawialnych*” jest sformułowany ogólnie, ale dobrze oddaje treść pracy przedstawioną w rozprawie.

Struktura rozprawy doktorskiej jest typowa dla tego typu opracowań. Zawiera ona *Strzeszczenie rozprawy doktorskiej* (str. 4), wykaz stosowanych skrótów (str. 8-10), *Wprowadzenie* (str. 11), *Część literaturową* (str. 12-50), *Cel i zakres rozprawy doktorskiej* (str. 54), *Część eksperymentalną* (str. 56-78) a także *Wyniki badań i ich omówienie* (str. 80-181), pełniące jednocześnie rolę dyskusji. Rozprawę zakończono *Podsumowaniem* (str. 200) i uzupełniono wykazem literatury (203 pozycje), spisem rysunków i tabel oraz załącznikiem w postaci zestawu widm GC/MS analizowanych w toku wykonywanej pracy. Ponadto, Doktorantka umieściła w rozprawie wykaz swojego dorobku naukowego.

W części literaturowej Autorka wprowadza czytelnika do problematyki związanej ze stosowaniem plastyfikatorów. Umieszcza w niej definicje oraz teorie dotyczące mechanizmów plastyfikacji jak również definiuje podział plastyfikatorów oraz omawia najpopularniejsze substancje pochodzenia petrochemicznego i naturalnego. Następnie, Doktorantka omawia rolę plastyfikatorów w produkcji materiałów bazujących na PVC oraz wskazuje na wyzwania związane z powszechnością ich stosowania oraz emisją do środowiska. Część literaturowa zakończona została omówieniem metod otrzymywania plastyfikatorów w procesach estryfikacji i epoksydacji, ze szczególnym naciskiem położonym na stosowane surowce pochodzenia naturalnego. W tym kontekście, bardziej odpowiednie mogłoby być umieszczenie tego podrozdziału jako uzupełnienie do informacji nt. plastyfikatorów produkowanych z surowców naturalnych.



HR EXCELLENCE IN RESEARCH



Politechnika Wroclawska
Wybrzeże Wyspiańskiego 27
50-370 Wrocław

www.pwr.edu.pl

REGON: 000001614
NIP: 896-000-58-51

Nr konta:
37 1090 2402 0000 0006 1000 0434



Taki zabieg ułatwiłby wprowadzenie do celu i zakresu rozprawy doktorskiej. Niemniej, uwaga ta ma charakter dyskusyjny i w żaden sposób nie wpływa na fakt, że wprowadzenie do tematyki badawczej jest przedstawione w sposób logiczny, kompletny, i zapewnia odpowiednią bazę do uzasadnienia podjęcia tematyki badawczej.

Część eksperymentalna zawiera charakterystykę stosowanych surowców, a także aparaturę i metody stosowane w procesach syntezy jak i charakterystyki otrzymywanych i badanych materiałów. Następnie, Doktorantka opisuje strategie syntezy dwóch wariantów bioplastyfikatora oraz sposób przygotowania kompozytów PVC z wyszczególnieniem trzech wybranych metod. Układ tej części rozprawy jest logiczny i uzasadniony charakterystyką prowadzonej pracy badawczej. Odpowiednio dobrane tytuły podrozdziałów ułatwiają poruszanie się po opisie stosowanej metodyki jak również wskazuje na systematyczny i kompleksowy zakres przeprowadzonych badań.

Cześć zawierająca wyniki oraz ich dyskusję przedstawia etapy syntezy bioplastyfikatorów. Prezentacja metodyki i strategii syntez wskazuje na stosowanie popularnego w systemach zarządzania projektami podejścia „experience-based learning” („korzystania z doświadczeń”). Potwierdza to wskazane powyżej dobre zaplanowanie prac badawczych oraz systematyczny charakter ich realizacji. Następnie, Doktorantka opisuje badania kompatybilność bioplastyfikatorów z PVC i definiuje próbki o najlepszych właściwościach użytkowych. Wyniki i dyskusja zakończone zostały dobozem warunków optymalnych oraz syntezą produktu w skali wielkolaboratoryjnej. Struktura tej części pracy jest logiczna, dobrze sformułowana oraz kładzie odpowiedni nacisk na aplikacyjne aspekty zrealizowanej rozprawy doktorskiej.

Podsumowując, układ rozprawy doktorskiej mgr inż. Kerstin Ledniowskiej cechuje się logiczną i przejrzystą strukturą, typową dla prac naukowych tego typu. Struktura rozprawy zapewnia przejrzystość prezentowanych wyników oraz ich aplikacyjne znaczenie. Całość świadczy o staranności oraz systematycznym podejściu do prowadzonych badań.



University Network for Innovation,
Technology and Engineering



HR EXCELLENCE IN RESEARCH



Politechnika Wroclawska
Wybrzeże Wyspiańskiego 27
50-370 Wrocław

www.pwr.edu.pl

REGON: 000001614

NIP: 896-000-58-51

Nr konta:
37 1090 2402 0000 0006 1000 0434



Ocena merytoryczna rozprawy

Podjęta tematyka badawcza nawiązuje bezpośrednio do problematyki wykorzystania pochodnych kwasu ftalowego w technologiach przetwórstwa PVC. Pomimo obecności na rynku alternatyw, cechy tych związków, takie jak niski koszt, duża kompatybilność i odporność na czynniki zewnętrzne powodują, że ftalany są największą grupą chemikaliów wykorzystywanych jako plastyfikatory tworzyw sztucznych. Tylko związki takie jak ftalan di(2-etyloheksylu) (DEHP) czy ftalan diizononylu (DINP), odpowiadają za ponad 50% światowej ogólnej produkcji ftalanów. Powszechność stosowania tych związków oraz ich migracja do środowiska niosą z sobą poważne zagrożenia środowiskowe i zdrowotne, co wraz z zaostrzającymi się regulacjami prawnymi jest powodem konieczności podjęcia wyzwania znalezienia alternatywy dla pochodnych kwasu ftalowego.

W tym kontekście, w swojej pracy, Doktorantka przeprowadziła syntezę bioplastyfikatorów wykorzystując w tym celu wybrane surowce odnawialne. Surowce te, posłużyły do przygotowania dwóch wariantów bioplastyfikatorów, stanowiących epoksydowane estry kwasu bursztynowego, kwasu oleinowego i glikolu propylenowego lub estry kwasu bursztynowego, kwasu octowego i glikolu propylenowego. Tak otrzymane formułacje były następnie wykorzystywane do przygotowania serii kompozytów PVC, w których wpływ bioplastyfikatorów oceniano poprzez określenie właściwości fizykochemicznych kompozytów, jak również podatności czynnika plastykującego na migrację do środowiska i potencjał do biodegradacji. W rezultacie, Doktorantka określiła optymalne strategie syntezy bioplastyfikatorów oraz oceniła ich przydatność w formowaniu kompozytów PVC o parametrach zbliżonych do tych, otrzymywanych z wykorzystaniem plastyfikatorów bazujących na pochodnych kwasu ftalowego przy jednoczesnym zmniejszeniu potencjalnego oddziaływania na środowisko naturalne.

W swojej pracy, do syntezy bioplastyfikatorów, Doktorantka zastosowała surowce odnawialne wybrane z grupy: kwas oleinowy, kwas bursztynowy, kwas octowy oraz glikol propylenowy. W opisie miałem jednak trudność w odnalezieniu informacji jaka była motywacja wyboru tych surowców? W rozprawie Doktorantka wspomina, że bazą wytypowania tych związków była obecność struktur zdolnych do



HR EXCELLENCE IN RESEARCH



Politechnika Wrocławska
Wybrzeże Wyspiańskiego 27
50-370 Wrocław

www.pwr.edu.pl

REGON: 00001614
NIP: 896-000-58-51

Nr konta:
37 1090 2402 0000 0006 1000 0434



tworzenia wiązań estrowych przy zachowaniu niskiej toksyczności oraz biodegradowalności. Niemniej, na rynku dostępnych jest wiele substancji spełniających te warunki. W tym kontekście, możliwe, że ciekawym mogłoby być poddanie dyskusji oceny aspektów ekonomicznych zaproponowanego rozwiązania.

W opisie syntez biokatalizatorów, Doktorantka zwraca również uwagę na brak selektywności procesu estryfikacji w odniesieniu do mieszanin stosowanych surowców. Na pochwałę zasługuje zręczność, z jaką Autorka wskazuje, że surowce dobrano tak, aby produkty uboczne również charakteryzowały się zdolnością do plastyfikacji PVC. Świadczy to o dużej świadomości oraz dobrym przygotowaniu Doktorantki w zakresie przeprowadzanych procesów. Niemniej, w tym kontekście, w rozprawie doktorskiej nie udało mi się odnaleźć jednoznacznego stwierdzenia dlaczego to syntez wykorzystano mieszaniny kwasów bursztynowego, oleinowego i octowego. Domyślam się, że motywacja takiego działania bazuje na przewidywanym składzie olejów roślinnych omawianych w rozdziale *2.4.2 Plastyfikatory produkowane z surowców odnawialnych*.

Bioplastyfikatory były otrzymywane w taki sposób, aby osiągnąć efekt optymalizacyjny procesu poprzez zmienianie składu surowcowego. Tak syntetyzowane serie produktów były analizowane pod względem ich właściwości fizykochemicznych, kompatybilności z PVC, podatności na migrację, zdolności do biodegradacji oraz wpływu na właściwości fizyczne i mechaniczne kompozytów PVC. Na uwagę zasługuje mnogość stosowanych technik oraz zaawansowanych metod instrumentalnych. W efekcie, możliwe było zestawienie stosowanych warunków syntez, w których modyfikacjom poddawano m.in. stosunki molowe regentów, z właściwościami kompozytów PVC. Jest to bardzo istotny aspekt poznawczy tej rozprawy, który otwiera ścieżkę do przeskalowania zaproponowanych rozwiązań

Badania kompatybilności bioplastifikatorów z PVC określano poprzez przygotowanie serii kompozytów oraz ocenienie ich właściwości, takich jak twardość, gęstość, wytrzymałość na rozciąganie czy wydłużenie przy zerwaniu. Dodatkowo ocenie poddawano stabilność kompozytów poprzez ocenę migracji plastyfikatora oraz zmianę wyglądu kompozytów w czasie, zarówno



HR EXCELLENCE IN RESEARCH



Politechnika Wroclawska
Wybrzeże Wyspiańskiego 27
50-370 Wrocław

www.pwr.edu.pl

REGON: 00001614

NIP: 896-000-58-51

Nr konta:

37 1090 2402 0000 0006 1000 0434



organoleptycznie jak i z zastosowaniem metody kolorymetrycznej (ocena barwy). W tym ostatnim przypadku, w Tabelach 16, 18, 23, 30, 35, 40 przedstawiono wygląd kompozytów z widocznymi zmianami barwy, natomiast w Tabeli 29 zestawienie parametrów CIELab badanych próbek. Na tej podstawie określano różnice koloru. Wszystkie z przedstawionych wartości parametru ΔE , są większe niż 2. Oznacza to, że zgodnie z definicją CIE (Międzynarodowa Komisja Oświetleniowa) wszystkie różnice w barwie można uznać za znaczne. Jak wskazuje Doktorantka, podobne zjawisko zaobserwowano zarówno dla kompozytów otrzymywanych z wykorzystaniem plastyfikatorów komercyjnych jak i tych opracowanych w ramach rozprawy doktorskiej. W tym kontekście, szkoda, że wraz z parametrami CIELab nie przedstawiono wartości chrominancji (*chroma*) i odcienia (*tint*) badanych próbek. Różnice w tych parametrach mogłyby być ciekawym dodatkiem w dyskusji na temat natury zmian zachodzących w kompozytach na skutek migracji plastyfikatora.

Bardzo ważnym aspektem rozprawy doktorskiej jest wykorzystanie danych pozyskanych z etapu „optymalizacyjnego” syntezy bioplastyfikatorów do zaproponowania bioplastyfikatora syntetyzowanego w skali wielkolaboratoryjnej. W tym etapie otrzymano 3 i 6 kg plastyfikatora (wariant 1), który następnie poddano ocenie właściwości fizykochemicznych oraz wykorzystano do wytworzenia kompozytu PVC. Uzyskane wyniki są niezwykle cenne zarówno z naukowego jak i technologicznego punktu widzenia. W tym kontekście, warto byłoby podjąć również dyskusję na temat aspektów ekonomicznych zaproponowanych rozwiązań i porównać je do tych stosowanych w istniejących technologiach.

Praca doktorska mgr inż. Kerstin Ledniowskiej stanowi, kompleksowy, dobrze przemyślany i precyzyjnie określony projekt badawczo-rozwojowy. Do najważniejszych osiągnięć wynikających z realizacji rozprawy zaliczam:

- Zaproponowanie oraz optymalizacja procesu syntezy bioplastyfikatorów mogących być realną alternatywą dla związków z grupy ftalanów.
- Kompleksowe scharakteryzowanie składu, właściwości fizykochemicznych oraz potencjału aplikacyjnego opracowanych bioplastyfikatorów.



HR EXCELLENCE IN RESEARCH



Politechnika Wroclawska

Wybrzeże Wyspiańskiego 27
50-370 Wrocław

www.pwr.edu.pl

REGON: 000001614

NIP: 896-000-58-51

Nr konta:

37 1090 2402 0000 0006 1000 0434



- Walidacja procesów syntezy biokatalizatora pod kątem zastosowań w formowaniu kompozytów PVC.
- Przeskalowanie zaproponowanej technologii na skalę wielkolaboratoryjną.

Recenzowana rozprawa doktorska przedstawia bardzo obszerny materiał badawczy, przedstawiający wyniki z licznych analiz fizykochemicznych, również tych, uzyskiwanych z wykorzystaniem zaawansowanych technik instrumentalnych. W tym kontekście, w celu podkreślenia kompetencji Kandydatki do uzyskania stopnia doktora, korzystnym byłoby, aby w trakcie publicznej obrony Doktorantka po krótko omówiła swój indywidualny wkład w te badania. Które z nich wykonała całkowicie samodzielnie, a które były realizowane w ramach usług wewnętrznych i zewnętrznych? Ponadto, w przypadku badań realizowanych w ramach zleceń, które wyniki Doktorantka analizowała samodzielnie?

Z obowiązku recenzenta zwracam również uwagę na jakość monografii. Pomimo obszernego materiału badawczego, licznych elementów graficznych oraz wynikającej z badań struktury, monografia jest bardzo starannie zredagowana. Świadczy to o zaangażowaniu Doktorantki w realizowany projekt oraz o świadomości wagi, jaką ma odpowiednia prezentacja swoich osiągnięć.

Podsumowując, rozprawa doktorska mgr inż. Kerstin Ledniowskiej jest kompleksowa, innowacyjna i doskonale wpisuje się w potrzeby współczesnego społeczeństwa. Na szczególną uwagę zasługują cenne aspekty aplikacyjne przeprowadzonych badań, które w mojej opinii w znaczny sposób przyczyniają się do rozwoju Dyscypliny Inżynierii Chemicznej.

Ocena dorobku naukowego

W kontekście obszernej pracy badawczej Pani mgr inż. Kerstin Ledniowską jest również aktywna w zakresie aktywności naukowej. Wyniki badań przedstawione w rozprawie są przedmiotem 2 publikacji naukowych opublikowanych w rozpoznawalnych czasopismach z listy Journal Citation Reports (JCR) o tematyce związków wielkocząsteczkowych oraz zgłoszenia patentowego. Doktorantka jest również współautorką 4 kolejnych prac z listy JCR, 5 patentów, 4 zgłoszeń patentowych a również licznych wystąpień konferencyjnych. Działalność



HR EXCELLENCE IN RESEARCH



Politechnika Wroclawska
Wybrzeże Wyspiańskiego 27
50-370 Wrocław

www.pwr.edu.pl

REGON: 000001614
NIP: 896-000-58-51

Nr konta:
37 1090 2402 0000 0006 1000 0434



naukowa mgr inż. Kerstin Ledniowskiej została również doceniona przez społeczność Politechniki Śląskiej co skutkowało otrzymaniem grantu wewnętrznego na realizację zadania badawczego jak również grantów projakościowych związanych z aktywnością publikacyjną. Całokształt dorobku oceniam bardzo pozytywnie.

Wniosek końcowy

Przedłożona rozprawa doktorska mgr inż. Kerstin Ledniowskiej pt. *"Modyfikatory do tworzyw sztucznych na bazie surowców odnawialnych"* stanowi kompleksowe, innowacyjne i aplikacyjnie istotne opracowanie naukowe, które w pełni wpisuje się w aktualne potrzeby zarówno społeczne, jak i przemysłowe. Praca ta charakteryzuje się wysokim poziomem merytorycznym oraz odpowiednio dobraną strukturą.

Doktorantka wykazała się bardzo wysokim poziomem warsztatu badawczego oraz dużą świadomością podjętej tematyki badawczej. Dorobek naukowy mgr inż. Kerstin Ledniowskiej, obejmujący publikacje w uznanych czasopismach, zgłoszenia patentowe oraz liczne wystąpienia konferencyjne, dodatkowo podkreślają jej zaangażowanie oraz wkład w rozwój dyscypliny inżynierii chemicznej.

W związku z powyższym stwierdzam, że recenzowana praca w pełni spełnia wszystkie wymogi zwyczajowe i prawne stawiane kandydatom do uzyskania stopnia doktora. Wniosuję zatem do Rady Dyscypliny Inżynieria Chemiczna Politechniki Śląskiej o przyjęcie pracy i przeprowadzenie kolejnych etapów przewodu doktorskiego.

Z uwagi na wkład w rozwój Dyscypliny Inżynieria Chemiczna, dużą wartość poznawczą i technologiczną rozprawy jak również zaangażowanie Doktorantki w działalność naukową, wniosuję o wyróżnienie rozprawy doktorskiej.

Piotr Cycałowski



HR EXCELLENCE IN RESEARCH



Politechnika Wroclawska
Wybrzeże Wyspiańskiego 27
50-370 Wrocław

www.pwr.edu.pl

REGON: 000001614
NIP: 896-000-58-51

Nr konta:
37 1090 2402 0000 0006 1000 0434