

**OPINIA**  
**o rozprawie doktorskiej mgr. inż. Patryka DZIENDZIOŁA**

Niniejsza recenzja została opracowana na podstawie pisma prof. dr hab. inż. Doroty Neugebauer, przewodniczącej Rady Dyscypliny Nauki Chemiczna Politechniki Śląskiej z dnia 08 października 2025 r. (znak RDNCh.512.11.2025) z informacją o uchwale tej Rady powierzającej mi zrecenzowanie pracy doktorskiej mgr. inż. Patryka Dziendziola zatytułowanej *Nowe ekologiczne plastyfikatory poli(chlorku winylu) na bazie dimeryzowanych kwasów tłuszczowych* oraz zgodnie z umową o dzieło nr UMC/3330/2025.

Przedstawiona do recenzji praca doktorska została zrealizowana pod kierunkiem dr hab. inż. Katarzyny Jaszcz, prof. PŚ przy wsparciu dr Ewy Pankalli, jako opiekuna przemysłowego oraz dr inż. Sylwii Waśkiewicz w charakterze opiekuna pomocniczego. Opiniowana praca była finansowana przez Ministerstwo Edukacji i Nauki w ramach programu pod nazwą „Doktorat wdrożeniowy”. W zasadniczej części praca ta została wykonana w Centrum Badawczo-Rozwojowym Grupy Azoty Kędzierzyn S.A.

Opinię sporządziłam na podstawie dostarczonej dysertacji Doktoranta oraz przy uwzględnieniu kryteriów oceny osiągnięć osoby ubiegającej się o nadanie stopnia doktora zgodnie z art. 187 ustawy Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce z dnia 20 lipca 2018 r. z późniejszymi zmianami.

**Ocena problematyki badawczej i cel pracy**

Plastyfikatory, czyli środki zmiękczone, to dodatki do polimerów, w tym głównie do poli(chlorku winylu) dla zmiękczenia tego twardego polimeru. Jako rezultat obniżenia temperatury zeszklenia, twardości i wzrostu elastyczności możliwe staje się przetwarzanie PVC z zastosowaniem typowych procesów przetwórczych dla uzyskania gotowych wyrobów o pożądanych właściwościach użytkowych. Udział dodawanego plastyfikatora, w zależności od kierunku zastosowania PVC, wynosi od kilku do kilkudziesięciu proc. masowych, co przy światowej produkcji PVC, prognozowanej na rok 2025 sięgającej 60 mln ton, stanowi znaczną skalę. Największy udział wśród plastyfikatorów PVC, w światowym zużyciu, mają plastyfikatory ftalanowe, czyli estry kwasu ftalowego oraz rozgałęzionych, wyższych alkoholi (C8 do C13). Należy przy tym zauważyć, że zużycie ftalanów, jako plastyfikatorów, maleje ze względu na podejrzenie o ich działanie toksyczne dla ludzi i środowiska a w konsekwencji wydawane są rozporządzenia ograniczające ich użycie. W Polsce największym producentem ftalanów, od kilkudziesięciu już lat, są kędzierzyńskie Zakłady Azotowe, należące do Grupy Azoty, w których obecnie wytwarzane są dwa estry kwasu *para*-ftalowego, a mianowicie tereftalan di(2-etyloheksylu) oraz tereftalan dibutyli, uważane za mniej toksyczne od, wcześniej tam produkowanych, odpowiednich estrów kwasu *orto*-ftalowego. Należy ponadto zauważyć, że niezależnie od struktury ftalanów, są one wytwarzane na bazie nieodnawialnych surowców petrochemicznych, które, zgodnie z postulowaną obecnie ideą zrównoważonego rozwoju, winny być zastępowane odnawialnymi surowcami roślinnymi.

W ten aktualny nurt rozwoju wpisuje się oceniana praca doktorska, której przedmiotem i celem było, zgodnie z jej tytułem, opracowanie sposobu wytwarzania i ocena skuteczności działania plastyfikatorów poli(chloroku winylu) otrzymywanych z udziałem odnawialnych olejów roślinnych, wykorzystywanych, jako surowce do wytwarzania nietoksycznych dimerów nienasyconych kwasów tłuszczowych oraz produkowanego w Grupie Azoty Kędzierzyn, alkoholu tj. 2-etyloheksanolu.

### **Struktura i zawartość dysertacji**

Przedstawiona do oceny praca doktorska (jej jawna część) jest napisana w tradycyjnym układzie oraz liczy 127 stron. Główne jej elementy obejmują część dotyczącą charakterystyki stanu wiedzy z zakresu tematyki pracy oraz rozdział prezentujący wyniki przeprowadzonych badań i ich omówienie. Dodatkowo opiniowana dysertacja zawiera część tajną (40 stron), która oceniana jest odrębnie, jako element niejawni niniejszej recenzji.

### **Opinia dotycząca głównej – jawnej części ocenianej pracy doktorskiej**

Po wstępnym rozdziale (7 stron) wprowadzającym do tematyki pracy wraz z określeniem oraz uzasadnieniem głównego jej celu, zamieszczony jest *Przegląd literatury* (22 strony), na bazie, którego sformułowany jest *Cel i zakres pracy* (3 strony). Dalej mieści się *Część eksperymentalna* (17 stron), w której scharakteryzowane są stosowane w pracy odczynniki oraz wykorzystywane metody badawcze a także opisane są procedury syntezy plastyfikatorów oraz dwie metody otrzymywania PVC z ich udziałem. Dalej zamieszczony jest najistotniejszy rozdział dysertacji, a mianowicie *Wyniki i ich dyskusja* (45 stron) zakończony *Podsumowaniem części jawnej* (3 strony). Na końcu podany jest wykaz literatury wykorzystanej w opiniowanej pracy obejmujący 150 pozycji bibliograficznych w dominującym stopniu opublikowanych w ostatnich kilkunastu latach. Całość kończy wykaz dorobku naukowego Doktoranta obejmujący pięć artykułów opublikowanych w latach 2022 do 2025 i jedno zgłoszenie patentowe a ponadto rozdział w materiałach konferencyjnych oraz cztery prezentacje konferencyjne, w tym jeden komunikat sekcyjny. Tematyka całego dorobku jest związana z zakresem pracy doktorskiej.

Ponadto, na początku dysertacji zawarte jest streszczenia pracy w języku polskim i angielskim oraz wykaz stosowanych w pracy skrótów, korzystnie wylistowanych w porządku alfabetycznym.

### **Ocena części literaturowej**

Już we wstępie do opiniowanej pracy doktorskiej mgr inż. Patryk Dziendziół uzasadnił podjętą tematykę badawczą charakteryzując poli(chlorek winylu), wielkość jego światowej produkcji, kierunki zastosowania, sposób syntezy i przetwarzania, a przede wszystkim konieczność stosowania różnych dodatków, w szczególności plastyfikatorów.

Po tym wprowadzeniu do tematyki pracy, część literaturowa poświęcona jest głównie plastyfikatorom, ich charakterystyce oraz podziałowi uwzględniającemu budowę oraz źródła surowcowe. Dalej omawiane są dimeryzowane kwasy tłuszczowe, stanowiące przedmiot dysertacji, wielkość ich produkcji, sposób syntezy i zastosowanie. W ostatnim podrozdziale części literaturowej scharakteryzowane są metody otrzymywania PCV z dodatkami, w tym głównie plastyfikatorem, w postaci mieszanek proszkowych (*dry-blendy*) oraz past.

Część literaturowa jest napisana bardzo starannie, jasno i prawie bezbłędnie. Moja uwaga dotyczy używania w pracy naukowej, jaką jest praca doktorska, marketingowego, jak pisze sam Autor (s.27),

pojęcia ftalany ograniczając je do estrów kwasu *orto*-ftalowego natomiast tereftalany, będące ich izomerami, nazywając plastyfikatorami nieftalanowymi, co z punktu widzenia struktury tych związków jest błędne.

### **Ocena merytoryczna rozprawy**

Opracowane w ramach opiniowanej pracy doktorskiej nowe plastyfikatory bazowały na odnawialnym surowcu a mianowicie trzech odmianach dimeryzowanych kwasów tłuszczowych (DFA), produkowanych i oferowanych przez firmę Cargill Polska pod nazwą Pripol. Na podstawie danych producenta i wykonanej analizy jakościowej tych związków, metodą ultrasprawną chromatografii cieczowej połączonej z wysokorozdzielczą spektrometrią mas, Doktorant określił strukturę głównego składnika tych substancji oraz stwierdził obecność, w znacznie mniejszej ilości, drugiego dimeru o podanej, prawdopodobnej strukturze.

Dla pożądanego dla plastyfikatora wzrostu polarności warunkującej kompatybilność z PVC, zamiast stosowanej w przemyśle, trudnej, energochłonnej i ściekotwórczej, epoksydacji olejów roślinnych, Doktorant postanowił zwiększyć polarność plastyfikatora w wyniku estryfikacji dimeryzowanych kwasów tłuszczowych z użyciem glikoli o wybranej liczbie grup eterowych. W katalitycznej syntezie nowych plastyfikatorów zastosował, zatem obok dostępnych trzech rodzajach Pripoli (DFA) oraz 2-etyloheksanolu (2-EH), także wybrany i uzasadniony glikol trietylenowy (TEG). Ponadto w kolejnej z serii prób stosował kwas adypinowy (ADA) i inne kwasy dikarboksylowe, zamiast części DFA, dla pożądanego zmniejszenia lepkości produktów. Zestaw przeprowadzonych syntez obejmował także reakcję DFA z samym 2-etyloheksanolem (2-EH), zapewne, jako syntezę porównawczą, bowiem w kolejnych reakcjach estryfikacji 2-EH był dodawany dla zapewnienia pełnego przereagowania grup karboksylowych w stosowanych kwasach. Otrzymany produkt estryfikacji DFA z 2-EH nie wykazał cech plastyfikatora, ale może znaleźć zastosowanie, jako biolubrykant. Obiecujące syntezы, te bazujące na dimeryzowanym kwasie tłuszczowym, kwasie adypinowym, glikolu trietylenowym i 2-etyloheksanolu przeprowadzone były także w czterokrotnie większej skali tj. w reaktorze o poj. 2.0 dm<sup>3</sup>. W sumie Doktorant przeprowadził 46 syntez różniących się składem jakościowym i ilościowym zastosowanych reagentów, których wybór został w pracy uzasadniony.

Tabelaryczne zestawienie wyników przeprowadzonych syntez potencjalnych superplastyfikatorów pokazuje charakterystykę podstawowych właściwości otrzymanych produktów w zależności od składu jakościowo-ilościowego użytych surowców oraz ich etapowego dodawania do układu reakcyjnego. Następnie Doktorant szczegółowo omawia uzyskane wyniki, w tym wykonanej charakterystyki struktury wybranych produktów metodą <sup>13</sup>C NMR oraz wpływu warunków reakcji i sposobu dozowania reagentów oraz czasu, na właściwości molekularne oraz użytkowe (lepkość, gęstość i kolor) uzyskanych produktów. Opracowując warunki syntezy Autor uwzględniał wymagania realizacji procesu w warunkach przemysłowych. W tym zakresie wykonał i porównał przebieg reakcji i jej rezultaty prowadząc proces przy jednoczesnym wprowadzeniu wszystkich substratów (reakcja jednoetapowa) oraz dodając 2-EH po pewnym czasie (reakcja dwuetapowa). W wyniku stwierdził, że choć wydajność reakcji prowadzonej dwuetapowo jest wyraźnie mniejsza, jednak sam jej przebieg, oceniany wzrostem masy cząsteczkowej i lepkości w czasie, jest łagodniejszy (bez gwałtownego wzrostu w początkowej fazie reakcji), co jest korzystne przy realizacji procesu w skali technicznej.

W celu oceny przydatności produktów estryfikacji otrzymanych na bazie dimeryzowanych kwasów tłuszczowych w charakterze plastyfikatorów PVC oraz dokonania wyboru najkorzystniejszych, Doktorant, w pierwszym etapie, zastosował prostą metodę wylewania otrzymanych układów z roztworu THF. Oceniał przy tym przede wszystkim stopień wypacania każdego z plastyfikatorów z otrzymanej folii PVC i porównywał wyniki z podobnymi właściwościami, otrzymanej tym sposobem, folii PCV z produkowanym i stosowanym w tym celu tereftalanem di(2-etyloheksylu). Na tej podstawie do dalszych badań wytwarzania suchych mieszanek PVC z potencjalnym plastyfikatorem i ich oceny, wytypowano cztery produkty reakcji, bazujące na dimeryzowanym kwasie tłuszczowym z dodatkiem glikolu trietylenowego i kwasu adypinowego, estryfikowane 2-etyloheksanolem różniące się udziałem składników. Wybrane układy o potencjalnych właściwościach plastyfikujących, otrzymane wcześniej w większej skali (poj. 2 dm<sup>3</sup>), Doktorant poddał zasadniczym testom oceny ich właściwości istotnych dla dobrego zmiękczacza poli(chlorku winylu).

Otrzymane suche mieszaniny poddane zostały granulacji i prasowaniu dla uzyskania formy tych materiałów niezbędnych do wykonania charakterystyki ich właściwości termicznych, mechanicznych (twardość i właściwości wytrzymałościowe) oraz oceny niekorzystnej migracji plastyfikatora z otrzymanych kształtek PVC, także przy zastosowaniu różnych rozpuszczalników. Uzyskane wyniki porównywano z odpowiednimi rezultatami próbek PVC z dodatkiem przemysłowo stosowanych plastyfikatorów tj. tereftalanem di(2-etyloheksylu) oraz adypinianem di(2-etyloheksylu). W wyniku stwierdzono, że spośród opracowanych i testowanych czterech układów plastyfikujących dodanie jednego z nich, otrzymanego przy określonym stosunku dimeryzowanego kwasu tłuszczowego do kwasu adypinowego oraz z większym, niż w innych układach, udziałem 2-etyloheksanolu wykazuje w sumie najlepsze właściwości, a w niektórych, przewyższa nawet cechy odpowiedników komercyjnych, co umożliwia korzystne zmniejszenie jego udziału w polimerze.

Pozostałe oligoestry, szczególnie te, w których udział dimeryzowanych kwasów tłuszczowych był największy spośród stosowanych w pracy, niekorzystnie migrowały na powierzchnię otrzymanych wyprasek. Jako rozwiązanie tego problemu Doktorant postanowił zmniejszyć udział plastyfikatora bazującego na surowcu odnawialnym w stosunku do wcześniej stosowanego w zamian wprowadzając do układu efektywny i produkowany w Grupie Azoty Kędzierzyn, tereftalan di(2-etyloheksylu). Testował przy tym różny stosunek obu plastyfikatorów, przy zachowania wcześniej stosowanego sumarycznego ich udziału oraz oceniał, otrzymane mieszaniny z PVC i innymi dodatkami, podobnie do wcześniej opisanych. W wyniku stwierdził istotną poprawę właściwości wytworzonych układów plastyfikujących poprzez zmniejszenie udziału dodatku bazującego na dimeryzowanych kwasach tłuszczowych a zastępując ich część „klasycznym” i stosowanym dotąd tereftalanem di(2-etyloheksylu).

W sumie, w wyniku szerokich badań wpływu składu układu uplastyczniającego PVC, Doktorant stwierdził możliwość wykorzystania w tym celu dimeryzowanych kwasów tłuszczowych, jednak w ograniczonej ilości zastępując ich część alifatycznym kwasem adypinowym, a przy jego mniejszym udziale dodatkiem stosowanego komercyjnie zmiękczacza ftalanu di(2-etyloheksylu).

Analiza odnosząca się do oceny możliwości komercyjnego wykorzystania opracowanych układów plastyfikujących dla poli(chlorku winylu) jest zawarta w niejawniej części dysertacji, która zostanie oceniona w odrębnej, tajnej części opinii.

Z uznaniem odnosząc się do zakresu badawczego pracy mgr. inż. Patryka Dziendziola oraz uzyskanych i opisanych w dysertacji wyników, wypełniając obowiązki recenzenta, poniżej przytaczam zauważone nieliczne, drobne uchybienia językowe i stwierdzone błędy:

- s. 19 i 47 zamiast **co raz** winno być **coraz** w rozumieniu stopniowego nasilenia,
- s. 43 zamiast **podeszw** winno być **podeszew**,
- s.36 zamiast metoda katalizowania poprawniej byłoby reakcja katalizowana,
- s. 78 w podpisie rys. 24 dwukrotnie podano tę samą próbę PD-45, natomiast zilustrowane wyniki masy cząsteczkowej i lepkości różnią się; dopiero porównanie zilustrowanych rezultatów z liczbowymi danymi przytoczonymi w tabeli 6 wskazuje, że zilustrowane wyniki dotyczą kolejno prób PD\_45 i PD-46,
- s. 78 jako potwierdzenie różnic omawianego przebiegu zmian masy cząsteczkowej i lepkości produktu w czasie, dla próby dwuetapowej PD-45 i jednoetapowej PD-46, wskazano rys. 21 i 22 na których są pokazane widma NMR produktów otrzymanych w innych warunkach; z kolei zmiany masy cząsteczkowej produktów prób PD-45 i PD-46 są zilustrowane na rys. 23,
- np. s. 81, 83, 86, 112 w tabelach i na rysunkach brak w wykazie skrótów wyjaśnienia stosowanego skrótu DEHA, określającego adypinian di(2-etyloheksylu),
- s.82 i 96 brak w wykazie skrótów wyjaśnienia skrótu PVC-S, stosowanego dla suspensyjnej odmiany tego polimeru,
- . s. 83 jakie dodatki wprowadzano do mieszanek plastyfikujących poddawanych badaniom oraz ile?, Dopiero na stronie 96 można znaleźć informację dotyczącą rodzaju i ilości dodatków, choć nadal rodzaj stabilizatora termicznego nie został określony,
- na s. 113 powtórzony jest cały górny akapit w dalszej części strony,
- s.11 drugi akapit od dołu w części tajnej dysertacji: „układ nie był już **lejny**”; brak takiego przymiotnika w języku polskim.

W końcu mam do Doktoranta następujące pytania:

- Proszę o opinię, czy dla zwiększenia polarności opracowywanego plastyfikatora na bazie dimeryzowanych kwasów tłuszczowych, a w konsekwencji poprawy jego kompatybilności z PVC, w miejsce zastosowanego glikolu trietylenowego nie byłoby korzystniej użyć np. dimer (oligomer) gliceryny? Dlaczego? wraz z oceną możliwości takiego rozwiązania?
- Na podstawie uzyskanych wyników proszę o ocenę realności wdrożenia do praktyki przemysłowej opracowanych w ramach pracy doktorskiej plastyfikatorów bazujących na dimeryzowanych kwasach tłuszczowych? Wady i zalety?

Podsumowując stwierdzam, że przedstawiona do oceny dysertacja mgr. inż. Patryka Dziendziola stanowi nieznanne dotąd rozwiązanie problemu dotyczącego możliwości wykorzystania surowców odnawialnych, jakimi są oleje roślinne do wytwarzania niezbędnych plastyfikatorów poli(chlorku winylu) ograniczając w ten sposób wykorzystanie surowców ropopochodnych. Przedmiotowa praca doktorska przedstawia obszerny zakres wykonanych badań opisanych w części jawnej oraz tajnej, dobrze umotywowany cel i kierunki badawcze, poprawnie wybrane i wykorzystywane metody doświadczalne oraz głęboką i przekonującą dyskusję wyników. Praca napisana jest jasno, choć

zawiera ogromną ilość skrótów, która czytającego, mniej obeznanego w tematyce plastyfikatorów, zmusza do częstego sięgania do ich wykazu zamieszczonego na początku dysertacji. W końcu z uznaniem odnoszę się do strony edytorskiej ocenianej pracy, która zawiera tylko nieliczne potknięcia.

#### **Podsumowanie i wnioski**

Kończąc stwierdzam, że opiniowana rozprawa doktorska mgr. inż. Patryka Dziendziola pt: *Nowe ekologiczne plastyfikatory poli(chlorku winylu) na bazie dimeryzowanych kwasów tłuszczowych* świadczy o wiedzy teoretycznej w mieszczącej się w dyscyplinie nauki chemiczne. Wskazuje ona na bogate doświadczenie Autora w zakresie syntezy i charakterystyki fizykochemicznej substancji chemicznych oraz oceny ich właściwości użytkowych. Dowodzi także jego umiejętności samodzielnego zaplanowania i prowadzenia laboratoryjnych prac badawczych o potencjale wdrożeniowym. Ostatecznie stwierdzam, że przedłożona mi do oceny rozprawa doktorska spełnia warunki określone w art. 187 ustawy *Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce* z dnia 20 lipca 2018 r. z późniejszymi zmianami (Dz.U. z 2024 r. poz.1571). W sumie **wniosuję do Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Politechniki Śląskiej o przyjęcie opiniowanej przeze mnie pracy doktorskiej i dopuszczenie mgr. inż. Patryka Dziendziola do dalszych etapów przewodu doktorskiego.**

Dodatkowo, uwzględniając bogaty zakres wykonanych badań, opisanych zarówno w części jawnej jak i tajnej, wraz z ich przedstawieniem w dysertacji i dyskusją uzyskanych wyników oraz opracowanie na ich podstawie założeń syntezy w skali ćwierć technicznej optymalnego, spośród opracowanych, plastyfikatora, **wniosuję o wyróżnienie pracy doktorskiej mgr. inż. Patryka Dziendziola.**

Podpisano odręcznie przez autora