



Politechnika Warszawska

Wydział Chemiczny

Warszawa, 18.12.2025

dr hab. inż. Agnieszka Gadomska-Gajadhur, prof. PW

Katedra Biotechnologii Środków Leczniczych i Kosmetyków

Recenzja

rozprawy doktorskiej (część jawna) mgr inż. Patryka Dziendziola
z tytułem

„Nowe ekologiczne plastyfikatory poli(chloru winylu) na bazie dimeryzowanych kwasów
tłuszczowych”.

Przedłożona do recenzji rozprawa doktorska mgr inż. Patryka Dziendziola została wykonana w Politechnice Śląskiej w Gliwicach. Promotorem rozprawy doktorskiej była prof. uczelni, dr hab. inż. Katarzyna Jaszczyk, a opiekunem naukowym była dr inż. Sylwia Waśkiewicz. Praca doktorska była współfinansowana przez Ministerstwo Edukacji i Nauki w ramach programu „Doktorat wdrożeniowy” nr umowy Nr RJO/SDW/005-06. Opiekunem doktoratu ze strony przedsiębiorcy była dr Ewa Pankalla.

Tematyka przedstawionej rozprawy doktorskiej jest zgodna z moimi zainteresowaniami naukowymi (synteza i badanie właściwości polimerów).

Jednocześnie oświadczam, że nie prowadziłam i nie prowadzę z Doktorantką żadnych badań naukowych oraz, że nie jesteśmy współautorami żadnej pracy naukowej.

1. Charakter i struktura rozprawy

Jawna część pracy została opracowana w układzie klasycznym dla rozpraw doktorskich z obszaru nauk chemicznych i technologii polimerów. Obejmuje bogaty przegląd literatury, opis metod i aparatury badawczej, szczegółowy opis syntezy nowych plastyfikatorów oraz rozbudowaną analizę właściwości materiałów PVC uplastycznianych. Konstrukcja tekstu jest logiczna i przejrzysta, a zakres merytoryczny w pełni odpowiada wymaganiom stawianym pracom doktorskim.

Streszczenia w języku polskim i angielskim (s. 3–5) poprawnie przedstawiają zakres badań oraz jasno oddzielają część niejawną objętą poufnością przemysłową, co świadczy o silnym powiązaniu projektu z potrzebami sektora chemicznego.



Politechnika Warszawska

Wydział Chemiczny

2. Cel pracy i jej osadzenie w kontekście naukowym oraz przemysłowym

Wstęp (s. 10–13) bardzo dobrze przedstawia aktualne wyzwania związane z plastyfikacją PVC, w tym:

- wycofywanie niskocząsteczkowych ftalanów ze względu na ich toksyczność,
- problemy migracji plastyfikatorów i potrzebę wytwarzania rozwiązań bardziej trwałych,
- rosnące znaczenie plastyfikatorów produkowanych z surowców odnawialnych,
- strategiczne uwarunkowania na poziomie europejskim i krajowym oraz kontekst rynkowy Grupy Azoty, która stanowi przemysłowego partnera projektu.

Sformułowany cel pracy jest adekwatny: synteza i charakterystyka nowych oligoestrów na bazie dimeryzowanych kwasów tłuszczowych z oceną ich przydatności jako ekologicznych plastyfikatorów do PVC. Zakres badań jest ambitny, obejmuje zarówno prace laboratoryjne, jak i ocenę aplikacyjną materiałów.

3. Przegląd literatury

Przegląd literatury (s. 14–45) jest wyjątkowo obszerny i aktualny. Zasluguje na wyróżnienie sposób syntetycznego ujęcia kluczowych zagadnień związanych z pracą doktorską.

3.1. Teorie plastyfikacji

Autor w sposób klarowny omawia trzy klasyczne teorie: smarności, żelu oraz wolnej objętości, przywołując ich genezę i ograniczenia. Szczególnie dobrze opisano teorię wolnej objętości (s. 16–17) oraz krytyczną zawartość plastyfikatora, ilustrując zjawisko antyplastyfikacji w układach z DEHP.

3.2. Kompatybilność plastyfikator–PVC

Rozdział dotyczący parametrów rozpuszczalności Hildebranda i Hansena (s. 18–20) został opracowany wzorcowo. Autor nie tylko przedstawia teorię, lecz także wskazuje praktyczne kryteria dopasowania plastyfikatorów, w tym tolerancję $\pm 2 \text{ MPa}^{1/2}$ dla δ .

3.3. Klasyfikacja plastyfikatorów

Autor przedstawia pełne spektrum plastyfikatorów, od monomerycznych po polimeryczne, ze szczególnym akcentem na adypiniany, tereftalany i poliestry, co jest spójne z profilem produkcyjnym partnera przemysłowego.

3.4. Dimeryzowane kwasy tłuszczowe

Opis właściwości, sposobów otrzymywania oraz zastosowań DFA (s. 35–41) jest bardzo dobrze udokumentowany. Autor wykazuje znajomość niszowej, ale rosnącej gałęzi chemii polimerów związanej z wykorzystaniem surowców biopochodnych.

W ocenie ogólnej przegląd oparto na imponującej liczbie publikacji i jest to jedna z mocniejszych części rozprawy.



Politechnika Warszawska

Wydział Chemiczny

4. Część eksperymentalna

Opis metod badawczych (s. 49–64) jest kompletny, obejmuje NMR, SEC, DSC, TGA, oznaczenia liczby kwasowej, właściwości mechaniczne, migrację, ekstrakcję oraz przygotowanie folii i dry-blendów PVC. Autor prezentuje wysoki poziom świadomości metodycznej.

Syntezy plastyfikatorów są przedstawione szczegółowo, włącznie z wariantami reakcji A–E, różnymi glikolami i kwasami dikarboksylowymi, w tym w skali zarówno laboratoryjnej, jak i półtechnicznej. Tego typu stopień udokumentowania zasługuje na uznanie.

5. Wyniki i dyskusja

Rozdziały 5.1–5.4 (s. 66–110) dostarczają pełnego obrazu właściwości otrzymanych oligoestrów i materiałów PVC-P. Autor prezentuje: widma NMR, wyniki SEC, określa stopnie rozgałęzienia, liczby kwasowe, lepkości i gęstości plastyfikatorów. Dyskusje otrzymanych wyników są logiczne i prowadzą do wniosków dotyczących wpływu struktury na wydajność plastyfikacji.

Folie PVC z THF pozwoliły na wczesną selekcję plastyfikatorów – metodologia jest poprawna i powszechnie stosowana. Oceniono ich właściwości termiczne (DSC, TGA), właściwości mechaniczne, migrację i odporność na rozpuszczalniki. Autor wykazuje, że część otrzymanych plastyfikatorów wykazuje korzystniejszą stabilność i niższą migrację niż referencyjne monomery.

Mieszanki z DEHT

Sekcja ta ma dużą wartość aplikacyjną: wskazuje, że nowe oligoestry mogą pełnić rolę modyfikatorów kompatybilności lub współplastyfikatorów, co zwiększa realne możliwości wdrożeniowe.

6. Ocena merytoryczna i oryginalność badań

Rozprawa stanowi istotny i w pełni oryginalny wkład w rozwój inżynierii materiałów PVC oraz technologii nowoczesnych plastyfikatorów. Autor opracował nowe plastyfikatory oparte na dimeryzowanych kwasach tłuszczowych (DFA), które stanowią surowiec o szczególnie dużym potencjale w obszarze tzw. „zielonej chemii”. Zastosowanie DFA wpisuje się w aktualne trendy poszukiwania dodatków polimerowych o mniejszej presji środowiskowej, a jednocześnie o właściwościach użytkowych porównywalnych lub przewyższających tradycyjnie stosowane plastyfikatory petrochemiczne. Rozprawa nie tylko rozszerza stan wiedzy dotyczący możliwości wykorzystania DFA w syntezie oligoestrów, lecz także dostarcza nowych informacji o relacji między budową chemiczną tych związków a ich kompatybilnością oraz efektywnością plastyfikacji PVC.

Autor w sposób kompleksowy połączył badania strukturalne (NMR, SEC), termiczne (DSC, TGA), mechaniczne oraz migracyjne, tworząc wielowymiarową charakterystykę właściwości



Politechnika Warszawska

Wydział Chemiczny

zarówno otrzymanych plastyfikatorów, jak i gotowych materiałów PVC-P. Tak szeroki zakres analiz pozwala nie tylko na ocenę efektywności plastyfikacji, lecz również na zrozumienie mechanizmów oddziaływań zachodzących w układach polimer-plastyfikator. Zaprezentowane badania wypełniają lukę w literaturze dotyczącej związków na bazie DFA, zwłaszcza w kontekście ich zastosowań przemysłowych w PVC.

Niezwykle istotnym aspektem rozprawy jest jej wdrożeniowy charakter. Autor wykazał, że opracowane oligoestry mogą być charakteryzowane i oceniane nie tylko w warunkach laboratoryjnych, lecz również w kontekście ich potencjalnego zastosowania w przemyśle PVC. Zastosowane metody syntezy, obejmujące zarówno próby laboratoryjne, jak i syntezę w reaktorze o pojemności 2 L, wyraźnie wskazują na możliwość skalowania procesu. Wyniki badań aplikacyjnych, w połączeniu z argumentami technologicznymi i ekonomicznymi przedstawionymi w streszczeniu, jednoznacznie sugerują realną możliwość wdrożenia tych plastyfikatorów w skali przemysłowej. Praca wypełnia zatem wszystkie kluczowe kryteria doktoratu wdrożeniowego: generuje nową wiedzę, ma charakter innowacyjny i jednocześnie posiada konkretne przełożenie na praktykę przemysłową.

7. Mocne strony pracy

Rozprawa wyróżnia się wieloma istotnymi zaletami, które świadczą o dojrzałości naukowej autora oraz o wysokim poziomie merytorycznym przedstawionych badań. Na szczególne podkreślenie zasługuje bardzo obszerny i jednocześnie aktualny przegląd literatury, który obejmuje zarówno klasyczne teorie plastyfikacji, jak i najnowsze kierunki rozwoju rynku plastyfikatorów PVC. Przegląd ten jest opracowany z dużą starannością i stanowi solidne uzasadnienie dla podjęcia tematyki badawczej.

Wysoka jakość dokumentacji eksperymentalnej oraz umiejętne wykorzystanie nowoczesnych metod analitycznych wskazują na bardzo dobre przygotowanie autora w zakresie technologii polimerów i analizy właściwości fizykochemicznych. Szczegółowe opisy procedur oraz konsekwentne stosowanie zaawansowanych technik pomiarowych podnoszą wiarygodność uzyskanych rezultatów.

Dużą wartością pracy jest jej wyraźnie zarysowana użyteczność przemysłowa. Autor nie tylko syntetyzuje nowe związki, lecz również ocenia je pod kątem realnych wymagań technologicznych i regulacyjnych. W rozprawie przedstawiono także wiele wariantów syntezy plastyfikatorów, w tym procesy przeprowadzone w reaktorze o pojemności 2 dm³, co stanowi istotny krok w kierunku oceny możliwości wdrożenia technologii w skali półtechnicznej. Dyskusja wyników jest prowadzona w sposób spójny, przejrzysty i logiczny, a autor wyraźnie wykazuje zdolność do formułowania racjonalnych i dobrze uargumentowanych wniosków.



Politechnika Warszawska

Wydział Chemiczny

8. Uwagi krytyczne i sugestie

Przedstawione uwagi mają charakter konstruktywny i nie wpływają na ogólną, wysoką ocenę rozprawy. W niektórych partiach pracy analiza wyników mogłaby zostać rozszerzona o bardziej szczegółową dyskusję statystyczną, zwłaszcza w odniesieniu do właściwości mechanicznych materiałów PVC-P. Uwzględnienie odchylenia standardowego, przedziałów ufności lub testów istotności statystycznej dodatkowo wzmocniłoby wiarygodność wniosków dotyczących porównania poszczególnych plastifikatorów.

Warto również rozważyć wprowadzenie tabelarycznego zestawienia kluczowych parametrów migracji i ekstrakcji wszystkich badanych oligoestrów, co ułatwiłoby syntetyczne porównanie ich stabilności oraz potencjału aplikacyjnego. Tego typu zestawienie stanowiłoby dobre uzupełnienie obszernej części opisowej.

Rozdział dotyczący wpływu struktury glikoli na właściwości otrzymanych oligoestrów mógłby zostać pogłębiony o analizę parametrów solwatacyjnych Hansena dla poszczególnych związków. Uwzględnienie takich obliczeń pozwoliłoby lepiej wyjaśnić obserwowane trendy w kompatybilności oraz efektywności plastyfikacji, a także umocniłoby teoretyczne podstawy interpretacji wyników.

9. Podsumowanie i wniosek końcowy

Jawna część rozprawy doktorskiej przedstawia dojrzałe, kompleksowe i oryginalne badania o wyraźnym znaczeniu aplikacyjnym. Praca spełnia kryteria stawiane rozprawom doktorskim w dyscyplinie nauki chemiczne, zarówno pod względem merytorycznym, jak i metodologicznym. Autor wykazał się samodzielnością badawczą, umiejętnością formułowania problemów naukowych oraz ich rozwiązywania.

Wszystkie podjęte przez Doktoranta działania pozwalają mi jednoznacznie stwierdzić, że rozprawa doktorska mgr inż. Patryka Dziendziela „Nowe ekologiczne plastyfikatory poli(chloru winylu) na bazie dimeryzowanych kwasów tłuszczowych” **spełnia warunki określone w art. 187 Ustawy z dnia 20.07.2018 Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce** (Dz.U 2023 r., poz. 742) i wnioskuje o dopuszczenie Doktorantki do dalszych etapów postępowania doktorskiego.

Doktorant posiada bogaty dorobek publikacyjny oraz patentowy jak na ten etap rozwoju naukowego. Dlatego biorąc pod uwagę zakres wykonanych badań, interdyscyplinarny charakter oraz potencjał wdrożeniowy pracy składam **wniosek o wyróżnienie rozprawy doktorskiej**.