

CENTRUM BADAŃ MOLEKULARNYCH I MAKROMOLEKULARNYCH POLSKIEJ AKADEMII NAUK

UL. SIENKIEWICZA 112, 90-363 ŁÓDŹ, POLSKA
TEL:+48 (42) 68 03 228
FAX: +48 (42) 684 71 26 LUB 68 03 260
<http://www.cbmm.lodz.pl>
E-MAIL: artur.rozanski@cbmm.lodz.pl

DR HAB. ARTUR RÓŻAŃSKI, PROF. INSTYTUTU
DZIAŁ NANO-MATERIAŁÓW POLIMEROWYCH

Łódź, 09.01.2023

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Elżbiety Czarneckiej z tytułu „Opracowanie i wdrożenie do produkcji biodegradowalnych układów polimerowych o właściwościach chłonnych i rozprzewadzających ciecz“

Przedłożona do recenzji rozprawa doktorska została wykonana w ramach programu „Doktorat wdrożeniowy” w Katedrze Chemii Fizycznej i Fizykochemii Polimerów Wydziału Chemicznego Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu, we współpracy z firmą Plastica Sp. Z o.o. z Kowalewa Pomorskiego. Rolę promotora pełnił dr hab. Jacek Nowaczyk, prof. UMK a rolę opiekuna pomocniczego mgr inż. Jarosław Aleksander.

Tematyka niniejszej rozprawy doktorskiej wpisuje się w niezwykle aktualny nurt badań, związany z poszukiwaniem nowych materiałów polimerowych otrzymywanych głównie z surowców odnawialnych, które ulegałyby dodatkowo biodegradacji. Materiały takie mogłyby zatem stopniowo zastąpić polimery ropopochodne jak również stanowić realną alternatywę względem tych, które po okresie użytkowania wytworzonych z nich wyrobów są poddawane kosztownemu recyklingowi, spalaniu czy też długotrwałemu składowaniu.

Chłonne materiały higieniczne (AHP), do których zalicza się głównie pieluchy dla dzieci, wkładki laktacyjne/higieniczne itp. mają istotny udział w rynku wyrobów jednorazowych większości krajów o wysokim poziomie rozwoju. Recykling materiałowy ze względu na złożoność budowy jak również skład surowcowy tego typu wyrobów nie wydaje się realną alternatywą względem aktualnie stosowanych rozwiązań bazujących głównie na ich długotrwałym składowaniu bądź spalaniu. Istotnym elementem AHP są superabsorbenty polimerowe (SAP) zdolne do pochłaniania znacznych ilości wody (bądź roztworów wodnych) często przekraczających setki/tysiące razy ich masę własną. Aktualnie wytwarza się je głównie z wykorzystaniem kwasu akrylowego oraz jego pochodnych. Tak otrzymane SAP charakteryzują się wysoką odpornością na czynniki środowiskowe (ich rozkład w warunkach naturalnych szacuje się na setki lat). W związku z powyższym Doktorantka za cel rozprawy postawiła sobie opracowanie nowych biodegradowalnych układów polimerowych otrzymanych z surowców odnawialnych o odpowiednich właściwościach chłonnych i retencyjnych jako potencjalnych komponentów AHP (docelowo do zastosowania w pieluchach dla dzieci).

Powierzona mi do recenzji praca doktorska, mimo że ma charakter wdrożeniowy, jest *de facto* komentarzem do monotematycznego cyklu sześciu prac (uzupełnionym o aktywność aplikacyjną Doktorantki, o czym później), które zostały opublikowane w wydawnictwie uniwersyteckim (1) jak również czasopiśmie o zasięgu międzynarodowym, o wysokich współczynnikach oddziaływania (5):

D1 *Wydawnictwo Naukowe Uniwersytetu Mikołaja Kopernika (ISBN 978-83-231-4362-8):*
Toruń, 2020, 11-24

- D2 *Polymers*, 2020, 12, 1794 IF=4,967
D3 *Sustainable Chemical Engineering*, 2020, 2, 1-7
D4 *International Journal of Molecular Science*, 2021, 22 (9), 4325 IF=6,208
D5 *International Journal of Molecular Science*, 2022, 23 (10), 5386 IF=6,208
D6 *Journal of Cleaner Production*, 2022, 377, 134426 IF=11,072

W pierwszej z przywołanych prac (D1) Doktorantka dokonała systematycznego przeglądu literatury dotyczącej klasyfikacji i zastosowania SAP. Istotna część pracy poświęcona została superabsorbentom naturalnym. Wskazane zostały zarówno możliwości, jak i ograniczenia takich surowców jak celuloza, skrobia, chitozan, alginina czy też karogen do zastosowań w produkcji komponentów AHP.

W kolejnej pracy (D6) Doktorantka podjęła się interesującej analizy, której celem było scharakteryzowanie trzech wybranych, dostępnych na rynku pieluch dla dzieci pod kątem ich biodegradowalności (deklarowanej przez producentów). Skład surowcowy poszczególnych elementów analizowanych wyrobów został zidentyfikowany z wykorzystaniem spektroskopii w podczerwieni (FTIR). Następnie przeprowadzono proces degradacji hydrolitycznej kontrolując jednocześnie zmiany strukturalne zachodzące w poszczególnych elementach wyrobów. Badania wykazały, że elementy pieluch wyprodukowane z celulozy i jej pochodnych wykazują umiarkowaną podatność do degradacji hydrolitycznej a najważniejszymi produktami rozpadu były fragmenty zawierające ugrupowania karbonylowe. Pomiary ubytku masy pozwoliły stwierdzić, że jedynie elementy pieluch wykonane ze skrobi uległy szybkiemu, praktycznie całkowitemu rozkładowi. Proces „kompostowania” wybranych fragmentów pieluch wykazał ich umiarkowaną biodegradowalność. Dodatkowo zastosowany SAP powodował znaczne obniżenie aktywności biologicznej kompostu, co wynikało z lokalnego jego „przesuszenia”. Doktorantka, podsumowując niniejszy fragment swoich badań, stwierdziła, że choć biodegradowalne pieluchy są rozwiązaniem idącym w dobrym kierunku, to aktualnie stosowane rozwiązania są dalece niewystarczające.

Poszukując nowych superabsorbentów na bazie naturalnych komponentów, Doktorantka podjęła się syntezy szeregu kopolimerów na bazie skrobi oraz kwasu akrylowego (D2). Proces polimeryzacji prowadzono w wodzie oraz w obecności mocznika i wodorotlenku sodu stosując azotan amonu i ceru (CAN) lub nadsiarczan potasu (KPS) jako inicjator. We wszystkich syntezach zastosowano N, N'-metylenobisakryloamid (MBA) jako środek sieciujący. Badania spektroskopowe oraz termogravimetryczne potwierdziły uzyskanie materiałów o oczekiwanych strukturach. KPS jako inicjator okazał się wyraźnie gorszy: szybkość reakcji była niższa a jej temperatura wyższa. Wykazano bezpośrednią korelację między właściwościami absorpcyjnymi otrzymanych absorbentów a ilością wprowadzonego środka sieciującego: wraz ze wzrostem udziału MBA malała zdolność pęcznienia materiałów. Doktorantka zaobserwowała również niższą podatność na pęcznienie otrzymanych materiałów w roztworze soli (efekt ekranowania ładunków). W pracy wykazano również, że rozmiar cząstek hydrożelu ma istotny wpływ na kinetykę sorpcji cieczy. Zaobserwowano dodatkowo, że materiały otrzymane w obecności mocznika i wodorotlenku sodu wykazywały najwyższą podatność na pęcznienie w wodnym roztworze NaCl.

W kolejnej pracy (D3) Doktorantka otrzymała SAP na bazie skrobi i chitozanu. Dodatkowo podczas syntez zastosowała środek sieciujący pochodzenia naturalnego (nie podano dalszych szczegółów) w ilości 2-5% (wag.). Badania spektroskopowe potwierdziły uzyskanie materiałów o oczekiwanych strukturach. Przeprowadzone badania pęcznienia otrzymanych materiałów wskazywały na podobną zależność jak w przypadku pracy analizowanej w powyższym akapicie: wraz ze wzrostem udziału czynnika sieciującego malała podatności absorpcji wody. Przeprowadzono również analizę wpływu sposobu suszenia analizowanych absorbentów (czterema różnymi metodami) na ich zdolność pochłaniania wody (dejonizowanej oraz roztworu NaCl). Najlepsze efekty uzyskano dla materiałów suszonych w liofilizatorze próżniowym (-200 °C, próżnia 10^{-2} Tr), co zostało powiązane ze

zwiększeniem ogólnej „porowatości” materiału wskutek formowania a następnie sublimacji kryształów lodu.

Jako monomery do syntezy kolejnej grupy SAP na bazie skrobi (rozpuszczalnej (SS) oraz ziemniaczanej (PS)) wykorzystano: kwas akrylowy (AA), metakrylan 2-hydroksyetylu (HEMA), kwas 2-akrylamido-2-metylopropanosulfonowy (AMPS) oraz akryloamid (AM) (D4). Dodatkowo zastosowano poli(alkohol winylowy) (PVA), którego obecność powinna korzystnie wpływać na trwałość oraz właściwości sorpcyjne otrzymanych absorbentów. Badania spektroskopowe oraz termogravimetryczne pozwoliły określić strukturę otrzymanych materiałów oraz ich właściwości termiczne. Analiza z wykorzystaniem skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) pozwoliła scharakteryzować morfologię powierzchni otrzymanych absorbentów. Powierzchnia cząstek polimeru SS-g-P(AA-co-HEMA) cechowała się szczególnie porowatą/nieregularną strukturą co, jak potwierdziły badania pęcznienia, wpływało korzystnie na właściwości sorpcyjne niniejszego materiału. Podatność na pęcznienie otrzymanych materiałów w wodzie oraz roztworze soli malała zgodnie z następującą relacją: SS-g-P(AA-co-HEMA)>PVA/PS-g-P(AA-co-AM-co-AMPS)>PVA/PS-g-P(AA-co-AM). Doktorantka wykazała również zależność właściwości absorpcyjnych otrzymanych materiałów od pH/siły jonowej roztworów.

W ostatniej pracy (D5) Doktorantka zaplanowała otrzymanie superabsorbentów na bazie karboksymetyloskrobi i chitozanu oraz waniliny (VAN) jako środka sieciującego. Badania spektroskopowe oraz termogravimetryczne potwierdziły uzyskanie materiałów o założonych strukturach. Z wykorzystaniem SEM Doktorantka określiła i skorelowała z właściwościami absorpcyjnymi morfologię powierzchni otrzymanych hydrożeli. Właściwości absorpcyjne względem wody oraz roztworów soli wykazywały silną korelację z ilością wprowadzonej VAN. Zaobserwowano również zależność między podatnością na pęcznienie otrzymanych hydrożeli a pH roztworu. Niniejsze materiały mogłyby zatem znaleźć zastosowanie przy wytwarzaniu nowych efektywnych systemów dostarczania leków. Doktorantka udowodniła ponadto, że otrzymane materiały charakteryzują się dobrą „degradowalnością” w warunkach kompostowania. Powyższe oznaczało, że otrzymane materiały można traktować jako biodegradowalne SAP.

Należy wyraźnie podkreślić wysoki poziom naukowy badań zaprezentowany w omówionych pracach, ich nowatorski charakter oraz, co niezwykle istotne, potencjalne znaczenie aplikacyjne otrzymanych i scharakteryzowanych materiałów. Doktorantka jest pierwszym autorem wszystkich publikacji wchodzących w skład przedłożonego cyklu (autorem korespondencyjnym w pięciu) co, w połączeniu z załączonymi oświadczeniami współautorów, wskazuje na jej wiodącą rolę podczas gromadzenia danych eksperymentalnych, analizy/interpretacji wyników jak również formowania/redagowania manuskryptów.

Komentarz do powyższego cyklu prac (ich przedruk znajduje się na jego końcu) zawiera: *Wykaz skrótów i oznaczeń* (2 strony), *Wprowadzenie* (4 strony), *Cel i założenie rozprawy doktorskiej* (3 strony), *Część ogólna* (12 stron), *Część badawcza* (33 stron), *Wnioski* (4 strony), *Bibliografia* (8 stron), *Konferencje i szkolenia/Granty* (2 strony), *Streszczenie w języku polskim/angielskim* (4 strony) oraz *Oświadczenia współautorów* (5 stron). Ma zatem postać klasycznej dysertacji doktorskiej.

Część badawcza niniejszego Komentarza, oprócz omówienia wyników zaprezentowanych w cyklu prac, zawiera także opis autorskiego projektu biodegradowalnego wkładu chłonnego wraz z kompostowalnym pokrowcem. Opis jest szczegółowy, uwzględniający szereg aspektów technicznych, użytkowych jak również ekologicznych wyrobu. Zaproponowane rozwiązania wydają się możliwe do realizacji, co należy uznać jako osiągnięcie celów aplikacyjnych postawionych w rozprawie doktorskiej.

Uwagi dotyczące cyklu prac:

-wszystkie prace przeszły pełne cykle recenzji naukowych. Wyniki badań, ich innowacyjność czy też zaproponowana interpretacja/wnioski zostały już pozytywnie zweryfikowane przez zespół ekspertów. Trudno zatem doszukać się istotnych błędów merytorycznych w niniejszych pracach.

-praca D3, Tabela (3): pomiary ECS dla wybranych materiałów wydają się wątpliwe; niewielkie zwiększenie udziału środka sieciującego (CA) powoduje wzrost ECS o rząd wielkości po czym dalsza niewielka zmiana udziału CA (wzrost o kolejny 1%) generuje efekt odwrotny: spadek wartości ECS o rząd wielkości...

-drobne błędy edycyjne jak, chociażby w pracy D2: równanie (1): brak %; rozdział 3.1. trzeci akapit: dwa pierwsze zdania powtórzone; podpis pod rys. 4: ... (b) solvent starch...

-w żadnej z prac nie przeprowadzono badań mechanicznych otrzymanych materiałów. W przypadku większości potencjalnych zastosowań otrzymanych absorbentów właściwości mechaniczne będą mniej lub bardziej krytyczne. Proszę o komentarz.

-czy któryś z otrzymanych absorbentów został wytypowany jako potencjalny składnik aktywny zaprojektowanego wkładu chłonnego?

Uwagi dotyczące Komentarza:

-str. 7 potoczne wyjaśnienie skrótu FTIR; Global Harmonised System...brak pełnego rozwinięcia; wyjaśnienie skrótu IPN jest niepoprawne

-w sekcji *Cel i założenia rozprawy doktorskiej* nie powinno się prezentować wzorów strukturalnych związków wykorzystywanych w syntezach

-dlaczego opis badań zamieszczonych w jednej z prac cyklu (D6) znalazł się w *Części ogólnej* zamiast w *Części badawczej*?

-dobór rysunków w części dotyczącej projektu wkładu chłonnego wraz z pokrowcem nie wydaje się optymalny: czy całostronicowe rysunki dotyczące sposobu nanoszenia kleju czy też kształtu w jaki ułożone są perforacje są niezbędne? rys. 5 i rys. 6 należałoby połączyć

-brak rysunków podczas omawiania wyników zamieszczonych w cyklu prac (jedynie odwołanie do rysunków w poszczególnych publikacjach z podaniem numeru strony (zbędne)). Zamieszczenie najważniejszych rysunków w Komentarzu kosztem niektórych tabel (np. Tab. 6) ułatwiłoby jego lekturę.

-prace wchodzące w skład cyklu zostały wymienione na wstępie Komentarza (D1, D2...) a dodatkowo w sekcji *Bibliografia*. Podczas ich omawiania Doktorantka raz odwołuje się do pozycji z literką D a w kolejnym miejscu do pozycji z *Bibliografii*. Utrudnia to lekturę tej części Komentarza.

-brak omówienia wyników z pracy D3. W Komentarzu omawiana jest pozycja D3, ale w rzeczywistości chodzi o pracę D4.

-w *Bibliografii* znalazło się kilkanaście pozycji, które są *de facto* odnośnikami do stron internetowych. Powinno się unikać stosowania tego typu referencji w opracowaniach naukowych ze względu na ich często nieweryfikowalną wiarygodność oraz trudną do oszacowania „dostępność” w dłuższej perspektywie czasu.

-część referencji nie zawiera pełnych informacji bibliograficznych bądź wymaga korekty: pozycje 10, 34, 35, 49. Styl referencji nie został ujednolicony.

-w sekcji *Wnioski* zamieszczono elementy, które w niniejszej sekcji nie powinny się znaleźć: pierwszy akapit na str. 62; otrzymane polimery zostały scharakteryzowane...FTIR, SEM i TA;

-część wniosków została sformułowana bez wskazania, których materiałów one dotyczą

-część sformułowań zaprezentowanych w Komentarzu jest niepoprawna merytorycznie: ...poprzez syntezę polimerów syntetycznych z naturalnymi.(str. 42); ...powierzchnią kolistych granulek...(str. 45); Wzrost stężenia rozpuszczalnika...(str. 51);

-w Komentarzu znalazły się sformułowania, których należało uniknąć np. ...zwiększające się globalne ocieplenie...(str. 9); ...na wysypiskach ląduje około...(str. 10); ...większej ilości pieniędzy w kieszeni przedsiębiorców...(str. 23); ...wysublimowanym pokrowcu...(str. 32);
-część zdań zamieszczonych w Komentarzu jest stylistycznie niepoprawnych: str. 18: pierwsze zdanie; str. 23: pierwsze zdanie; str. 29 drugi akapit: pierwsze i ostatnie zdanie akapitu; str. 31: ostatnie zdanie akapitu; itd

Pomimo pewnych uwag krytycznych, stwierdzam że recenzowana rozprawa doktorska zawiera ważne i oryginalne wyniki naukowe, które stanowią istotny wkład w badania dotyczące polimerowych superabsorbentów. Doktorantka udowodniła, że potrafi realizować prace badawcze na wysokim poziomie z wykorzystaniem zaawansowanych technik pomiarowych. Jednocześnie umiejętność właściwej analizy i interpretacji zgromadzonych danych eksperymentalnych oraz formowania adekwatnych wniosków świadczy o jej dużej dojrzałości naukowej.

Podsumowując, recenzowana rozprawa doktorska mgr Elżbiety Czarneckiej zatytułowana „Opracowanie i wdrożenie do produkcji biodegradowalnych układów polimerowych o właściwościach chłonnych i rozpraszających ciecz“ spełnia wszystkie wymagania stawiane pracom doktorskim wynikające z Ustawy z dnia 14 marca 2003 roku o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. z 2017 r. poz. 1789) oraz Ustawy z 20 lipca 2018 r. „Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce” (Dz. U. z 2021 r. poz. 478 z późn. zm.). W związku z powyższym wnioskuję o dopuszczenie Pani mgr Elżbiety Czarneckiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Dr hab. Artur Różański, prof. Instytutu