

Łódź, dn. 22.11.2024 r.

Dr hab. inż. Dorota Bociąga, prof. uczelni
Zakład Inżynierii Biomedycznej i Materiałów Funkcjonalnych
Instytut Inżynierii Materiałowej
Wydział Mechaniczny Politechniki Łódzkiej
ul. Stefanowskiego 1/15, 90-537 Łódź, Polska

Recenzja rozprawy doktorskiej

mgr Natalii Stachowiak-Trojanowskiej

pt. „Projektowanie i modyfikowanie właściwości fizykochemicznych
degradowalnych materiałów polimerowych z dodatkiem surfaktantów”

Promotor: dr hab. Jolanta Kowalonek, prof. UMK

Promotor pomocniczy: dr hab. Justyna Kozłowska, prof. UMK

Niniejsza recenzja została wykonana na podstawie pisma Rady Dyscypliny Naukowej Nauki
Chemiczne Wydziału Chemii Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu z dnia 17.10.2024 r.

1. UWAGI OGÓLNE O TEMATYCE ROZPRAWY

1.1. Znaczenie problematyki podjętej w recenzowanej rozprawie

Recenzowana rozprawa doktorska pt. „*Projektowanie i modyfikowanie właściwości fizykochemicznych degradablealnych materiałów polimerowych z dodatkiem surfaktantów*” dotyczy ważnej i bardzo aktualnej tematyki związanej z badaniami nad możliwościami uzyskania biodegradowalnych polimerów stanowiących potencjalny zamiennik chusteczek nawilżanych.

Chusteczki nawilżane stały się powszechnie stosowanym produktem w codziennej higienie osobistej, a ich wszechstronne zastosowanie obejmuje pielęgnację skóry, demakijaż, higienę dzieci oraz czyszczenie różnych powierzchni. W 2020 roku wartość globalnego rynku chusteczek nawilżanych szacowano na około 7,5 miliarda dolarów, a prognozy wskazują, że do 2025 roku rynek ten wzrośnie o 5–6% rocznie. Zgodnie z danymi organizacji takich jak *The European Tissue Symposium*, tylko w Europie konsumenci zużywają rocznie około 5,5 miliona ton chusteczek nawilżanych. Produkty te cieszą się szczególną popularnością w krajach rozwiniętych, gdzie ich dostępność i wygoda są kluczowymi czynnikami w wyborze.

Obecność chusteczek nawilżanych w ekosystemie stanowi poważny problem ekologiczny. Większość z nich produkowana jest z materiałów syntetycznych, takich jak poliester, nylon czy polipropylen, które są odporne na rozkład biologiczny. Według badań przeprowadzonych przez organizację *The Ocean Conservancy*, chusteczki nawilżane należą do najczęściej spotykanych śmieci na plażach i w oceanach, stanowiąc poważne zagrożenie dla morskiego życia. Mikroplastik uwalniający się z tych produktów w procesie ich degradacji może przyczyniać się do zanieczyszczania środowiska wodnego, co stanowi zagrożenie dla zdrowia ekosystemów i ludzi. Badania wskazują, że nawet chusteczki oznaczone jako „biodegradowalne” w rzeczywistości rozkładają się w środowisku w okresie od 1 do 5 lat, w zależności od warunków środowiskowych. Zjawisko to jest wynikiem obecności materiałów syntetycznych w składzie chusteczek, które w praktyce uniemożliwiają ich szybki rozkład w warunkach naturalnych.

Chusteczki nawilżane, mimo swojej funkcjonalności i powszechności, wiążą się z wieloma problemami ekologicznymi i zdrowotnymi. Wyzwania związane z ich biodegradacją, zanieczyszczeniem chemicznym, niewłaściwą utylizacją oraz wpływem na systemy kanalizacyjne wymagają zmiany w sposobie produkcji i konsumpcji tych produktów. Alternatywą może być rozwój produktów wielorazowych, naturalnych materiałów oraz lepsza edukacja konsumentów w zakresie odpowiedzialnego użytkowania chusteczek nawilżanych.

W odpowiedzi na obserwowane rosnące zużycie i negatywny wpływ chusteczek nawilżanych na środowisko, poszukiwane są bardziej zrównoważone i biodegradowalne alternatywy dla tradycyjnych materiałów, takich jak poliester czy nylon. Nowe rozwiązania materiałowe, które mogą zostać zastosowane do produkcji chusteczek nawilżanych, obejmują różnorodne włókna naturalne oraz innowacyjne technologie, które przyspieszają rozkład w środowisku, zmniejszając tym samym negatywny wpływ na nie.

Recenzowana rozprawa doktorska mieści się w nurcie związanym z zaproponowaniem nowych rozwiązań materiałowych. Doktorantka podjęła się opracowania innowacyjnych materiałów zbudowanych z biodegradowalnych polimerów z dodatkiem związków powierzchniowo-czynnych jako potencjalnych zamienników chusteczek nawilżanych.

1.2. Cel rozprawy

Głównym celem niniejszej rozprawy doktorskiej było **zaprojektowanie, otrzymanie i scharakteryzowanie innowacyjnych materiałów zbudowanych z biodegradowalnych polimerów z dodatkiem związków powierzchniowo-czynnych jako potencjalnych zamienników chusteczek nawilżanych.**

Osiągnięcie celu głównego realizowane było przez Doktorantkę etapowo a każdy etap stanowił cel szczegółowy. Złożyły się na nie trzy prace oryginalne wskazane w wykazie jako prace wchodzące w skład rozprawy doktorskiej.

Pierwszy cel zakładał przygotowanie przyjaznych środowisku filmów składających się z polimerów biodegradowalnych o ulepszonych właściwościach mechanicznych i chemicznych, dodanie do tych filmów plastyfikatora w celu poprawy właściwości mechanicznych i użytkowych oraz surfaktantu, aby nadać matrycom właściwości myjące. Drugim celem było otrzymanie i charakterystyka liofilizowanych matryc polimerowych z dodatkiem mikrocząstek zawierających związek powierzchniowo-czynny. Trzeci cel stanowiło opracowanie oraz ocena stabilności biodegradowalnych makrocząstek polimerowych zawierających surfaktant jako komponent chusteczek nawilżanych.

2. FORMALNA STRONA ROZPRAWY

2.1. Struktura rozprawy i wykorzystana literatura

Recenzowana rozprawa liczy 58 stron opisu będącego swoistym wstępem i podsumowaniem artykułów wchodzących w jej skład. Ta część jest napisana w języku polskim. Rozpoczyna ją wykaz skrótów oraz streszczenie w języku polskim i angielskim zakończone słowami kluczowymi. Następnie umieszczono wykaz trzech publikacji wchodzących w skład rozprawy doktorskiej (ze wskazaniem ich sumarycznego IF wynoszącego 15,5) oraz trzynastu prac, w których Doktorantka jest współautorką, a które nie wchodzi w skład rozprawy (ich sumaryczny IF=53,5) i jedną pracę przeglądową. Kolejno wymienione są wystąpienia na konferencjach naukowych krajowych i międzynarodowych (jest ich 15 a na trzech z nich Doktorantka miała komunikaty ustne) oraz trzy granty badawcze, w których Doktorantka była kierownikiem, w tym jeden z nich to grant Preludium finansowany przez Narodowe Centrum Nauki. Kolejno w pracy występuje część nazwana Wprowadzeniem, które zostało podzielone

na 3 zasadnicze rozdziały, mianowicie: 1. Jednorazowe chusteczki nawilżane (zawierający trzy podrozdziały), 2. Biodegradacja polimerów (zawierający trzy podrozdziały) oraz 3. Związki powierzchniowo-czynne (zawierający również trzy krótkie podrozdziały). Po wprowadzeniu Doktorantka opisała „Założenia i cel badań” a następnie wskazała „Etapy realizacji pracy doktorskiej”. W części zatytułowanej „Opis przeprowadzonych badań” znalazły się streszczenia trzech publikacji składających się na cykl stanowiący niniejszą dysertację. Opisy kończą „Podsumowanie i wnioski” oraz „Bibliografia”, na którą składa się 28 pozycji, z których zdecydowana większość to publikacje z ostatniego dziesięciolecia, które zostały poprawnie przypisane względem omawianych zagadnień.

Po tej części Doktorantka przytoczyła w całości trzy prace oryginalne w języku angielskim w formie, w jakiej zostały opublikowane.

2.2. Język i formalna strona rozprawy

Praca napisana jest językiem poprawnym i zrozumiałym a jej edycja daje bardzo dobrą przejrzystość całości. Zawiera 3 tabele i 13 rysunków (nie licząc tych, które stanowią tabele i rysunki w publikacjach przytoczonych w oryginale). Przyznać muszę, że o ile treść pracy czyta się z przyjemnością, o tyle jakość zamieszczonych zdjęć na Rysunku 9, 10, 11, 12 i 13 jest tak słaba, że nie ma możliwości zweryfikowania obrazów z opisami w treści i porównania uzyskanych wyników pomiędzy poszczególnymi próbkami. Na szczęście rysunki te można w dobrej jakości i kolorze zobaczyć w pracach dostępnych online, co w pewnym stopniu niweluje tę niedogodność. Szkoda również, że w wykazie skrótów Doktorantka tylko w przypadku 6 pozycji zamieściła ich anglojęzyczne rozwinięcia.

Język pracy jest właściwy dla opracowań naukowych. W zakresie pomyłek językowych, czy uchybień w interpunkcji, Recenzentka doszukała się jedynie jednego takiego przypadku na stronie 29 ostatnie zdanie „...takich jakich jak oleje...”. Pod tym względem nie były weryfikowane przytoczone oryginalne publikacje z uwagi na fakt, że są pracami recenzowanymi.

3. OCENA MERYTORYCZNA

Analiza aktualnego stanu wiedzy została dokonana z rozmysłem i poparta danymi statystycznymi dotyczącymi chusteczek nawilżanych, co dobrze uzasadnia wybór tematyki pracy, jej cel główny i cele szczegółowe. Wprowadzenie alfabetycznego wykazu skrótów zapewnia przejrzystość terminologiczną.

Za część eksperymentalną niniejszej rozprawy doktorskiej uznać należy badania opisane w trzech publikacjach wskazanych przez Doktorantkę jako pozycje wchodzące w skład dysertacji, tj.: 1. „*Effect of plasticizer and surfactant on the properties of poly(vinyl alcohol)/chitosan films*” (2020), 2. „*Freeze-Dried Matrices Composed of Degradable Polymers*

with Surfactant-Loaded Microparticles Based on Pectin and Sodium Alginate” (2021), 3. „*Stability Studies, Biodegradation Tests, and Mechanical Properties of Sodium Alginate and Gellan Gum Beads Containing Surfactant*” (2023). W każdej z tych publikacji Doktorantka jest pierwszą autorką a badania w nich opisywane określiła jako poszczególne etapy realizacji pracy doktorskiej prowadzące do uzyskania innowacyjnych biodegradowalnych materiałów przyjaznych środowisku.

W publikacji nr 1 przedstawiono wyniki badań prowadzące do opracowania ekologicznych filmów na bazie (poli(alkoholu winylowego) (PVA) oraz chitozanu (CTS) z dodatkiem plastyfikatora w postaci gliceryny lub sorbitolu oraz środka powierzchniowo-czynnego (kokamidopropylobetainy, CAPB). Doktorantka prowadziła tutaj dobór składu filmów pod kątem zawartości polimerów, do których następnie dodawała plastyfikatory oraz środek powierzchniowo-czynny. Do scharakteryzowania otrzymanych filmów wykorzystwała takie techniki, jak: pomiar kąta zwilżania, metodę spektroskopii w podczerwieni z osłabionym całkowitym odbiciem (ATR-FTIR), mikroskopię sił atomowych i testy mechaniczne. Analizowana była również zawartość wilgoci w próbkach.

W publikacji nr 2 Doktorantka wykorzystała enkapsulator do przygotowania mikrocząstek składających się z alginianu sodu oraz mieszaniny alginianu sodu i pektyny, w których zawarła związek powierzchniowo-czynny w postaci poliglukozydu kwasów oleju kokosowego. Do przeprowadzenia charakterystyki mikrocząstek Doktorantka wykorzystała dyfrakcję laserową do określenia ich wielkości, mikroskopię optyczną oraz skaningową mikroskopię elektronową. Następnie wysuszone mikrokapsułki były wprowadzane do matrycy wykonanej z roztworu składającego się z żelatyny, hydroksyletylocelulozy oraz poliwinylpirolidonu z dodatkiem plastyfikatora w postaci glicerolu. Materiały, otrzymane metodą liofilizacji, nazwano trójwymiarowymi matrycami. Obrazowano je przy użyciu SEM, analizowano ich gęstość, porowatość, stopień spęczenia, rozpuszczalność, właściwości mechaniczne oraz stabilność termiczną.

W publikacji nr 3 skupiono się na otrzymaniu makrocząstek zbudowanych z alginianu sodu, gumy gellan i mieszaniny tych naturalnych polimerów zawierających surfaktant, którym w tym przypadku był glukozyd decylowy. Doktorantka oceniała stabilność makrocząstek w roztworach o różnym pH, badała ich właściwości mechaniczne oraz podatność na biodegradację w wodzie morskiej i glebie.

W opinii recenzentki na uznanie zasługuje ilość i różnorodność technik, jakimi posłużyła się Doktorantka w toku realizacji swoich badań. Na podkreślenie zasługuje również fakt, że materiały zaproponowane i przebadane przez mgr Natalię Stachowiak-Trojanowską mają potencjał, aby znaleźć swoje zastosowanie w rozwiązaniu znaczącego problemu zanieczyszczenia środowiska powodowanego przez chusteczki nawilżane. Produkt ten stanowi realne zagrożenie, jego zużycie znacząco rośnie z roku na rok a utylizacja jest trudna i na dziś nieefektywna i prowadzona na znikomą skalę. A zatem tematyka badawcza podjęta przez Doktorantkę jest niezwykle istotna. Tym większy niedosyt budzi fakt, że zakres opracowywanych materiałów i badań zrealizowanych w ramach poszczególnych publikacji nie jest na tyle spójny, aby prowadził ostatecznie do wytypowania kompleksowego rozwiązania

możliwego do zaproponowania jako alternatywa materiałowa dla obecnie stosowanych w chusteczkach nawilżanych.

Po zapoznaniu się z całością pracy i traktując wskazane publikacje jako cykl składający się na recenzowaną dysertację, do merytorycznej jej części mam następujące pytania:

1. W publikacji 1 [P1] badano 18 różnych próbek folii polimerowych przygotowując je poprzez przyjęcie różnych proporcji poszczególnych składników (poli(alkoholu winylowego) (PVA) oraz chitozanu (CTS) i dodatków określonych ilości plastyfikatorów w postaci gliceryny lub sorbitolu oraz środka powierzchniowo-czynnego (kokamidopropylobetainy, CAPB). Na jakiej podstawie wytypowano wskazane składy i dlaczego zdecydowano o użyciu takiego właśnie surfaktantu?
2. Na Rys. 10 przedstawione są zdjęcia SEM próbek liofilizowanych. Czy Doktorantka widzi możliwość zastosowania innej techniki preparatyki próbek, która/które umożliwiłyby lepsze poznanie rozmieszczenia przestrzennego mikrosfer w matrycy materiału bazowego i całej objętości próbki? Czy i jaki wpływ ma ten rozkład na właściwości opracowywanego materiału?
3. Wyniki przedstawione w Tabeli 2 wskazują, że dodatek pektyny wpływa na wartości modułu Younga. Czy Doktorantka mogłaby podjąć się próby wyjaśnienia zjawisk, które mają tutaj miejsce i które determinują obserwowane wyniki?
4. Na stronie 45 (ostatnie zdanie) Doktorantka pisze: „W efekcie udało się stworzyć potencjalny biodegradowalny zamiennik chusteczek nawilżanych, który spełnia wymogi ekologiczne, zapewniając jednocześnie skuteczność oczyszczania oraz odpowiednie właściwości użytkowe.” Bardzo proszę Doktorantkę o poszerzenie tego wniosku – które wyniki stanowią o potwierdzeniu skuteczności oczyszczania i jakie parametry właściwości użytkowych uznała za te „odpowiednie”?
5. Badania podatności makrocząstek z biodegradowalnych polimerów zawierających surfaktant [P3] prowadzono w wodzie morskiej i glebie. W jakim stopniu te dwa „modele” odzwierciedlają rzeczywiste środowiska, w których pozostają i podlegają rozkładowi chusteczki nawilżane? Na ile różnią się one od miejsc, do których trafiają chusteczki jako odpad?
6. Chusteczki nawilżane stosowane są w różnych temperaturach (w tym również wyższych niż temperatura pokojowa) jak również przechowywane w warunkach zmiennych termicznie. Ponadto, wymogiem jest, aby zachowały swoje właściwości przez określony czas. Jak, wg Doktorantki, będą się zachowywały opracowane przez nią materiały w zakresie stabilności zachowania swoich właściwości zarówno w czasie, jak i warunkach zmiennych co do temperatury?
7. Wynalezienie chusteczek nawilżanych datuje się na lata '50 a ich masowa produkcja i komercjalizacja miały miejsce w 1960 roku. Czy w tamtym czasie nie było świadomości ekologicznej na takim poziomie, aby myśleć o zdolnościach degradacyjnych materiałów stosowanych do ich produkcji? Jak to wyglądało później na przestrzeni lat?

Jak Doktorantka uważa, dlaczego, pomimo rosnącej świadomości ekologicznej i skutków ubocznych obecności mikroplastików w naszym otoczeniu oraz tak szybko rosnącej konsumpcji tego produktu, tak wolno następują zmiany w zakresie bazy materiałowej wykorzystywanej do ich produkcji?

Podsumowując powyższą część recenzji, stwierdzam, że uwagi w niej zawarte mają charakter edycyjny, polemiczny, bądź wynikają z ciekawości natury naukowej i ostatecznie nie wpływają na bardzo pozytywną ocenę rozprawy jako całości.

4. OCENA ROZPRAWY I WNIOSKI KOŃCOWE

Problem badawczy rozważany w recenzowanej rozprawie został dobrze opisany i poparty najbardziej aktualnymi doniesieniami literaturowymi oraz danymi statystycznymi. Doktorantka jasno sformułowała cel główny swojej pracy, który podzieliła na pomniejsze cele szczegółowe stanowiącej kolejne etapy prac eksperymentalnych. Zakres technik badawczych zastosowanych przy opracowywaniu rozwiązań materiałowych oraz przedstawiony dorobek publikacyjny **świadczą o dojrzałości badawczej Doktorantki i umiejętności samodzielnego prowadzenia pracy naukowej**. Przedstawiona rozprawa wykazuje, że **Doktorantka dysponuje ogólną wiedzą teoretyczną i dorobkiem** o charakterze podstawowym w dyscyplinie naukowej nauki chemiczne.

Praca doktorska Pani mgr Natalii Stachowiak-Trojanowskiej pt. *„Projektowanie i modyfikowanie właściwości fizykochemicznych degradowalnych materiałów polimerowych z dodatkiem surfaktantów”* stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego. Przedstawia ciekawe opracowanie dotyczące rozwoju innowacyjnych biodegradowalnych materiałów wpisując się w ogólnoswiatowe zapotrzebowanie z punktu widzenia ochrony środowiska. Całość pracy została poprawnie zredagowana, jest napisana językiem czytelnym i zwięzłym. Sformułowane przeze mnie uwagi i pytania w żadnym stopniu nie umniejszają mojej wysokiej oceny merytorycznej recenzowanej pracy.

Stwierdzam, że przedłożona mi do recenzji **rozprawa doktorska pt. „Projektowanie i modyfikowanie właściwości fizykochemicznych degradowalnych materiałów polimerowych z dodatkiem surfaktantów” mgr Natalii Stachowiak-Trojanowskiej** spełnia wymagania określone w art. 187 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2018 r. poz. 1668 ze zm.) oraz **mieści się w dyscyplinie naukowej nauki chemiczne**. Biorąc powyższe pod uwagę **stawiam wniosek o dopuszczenie rozprawy doktorskiej mgr Natalii Stachowiak-Trojanowskiej do publicznej obrony**.

Donata Boujga