



Dr hab. inż. Katarzyna Cholewa-Kowalska

AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA

WYDZIAŁ INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ
I CERAMIKI

KATEDRA TECHNOLOGII SZKŁA I POWŁOK
AMORFICZNYCH

Adres:

Al. Mickiewicza 30

30-059 K r a k ó w,

Tel: (12) 617-24-55

Fax: (12) 617-25-09

email: cholewa@agh.edu.pl

Kraków, 25.11.2024

RECENZJA

rozprawy doktorskiej **Pani mgr Natalii Stachowiak-Trojanowskiej**
pt. **„Projektowanie i modyfikowanie właściwości fizykochemicznych
degradowalnych materiałów polimerowych z dodatkiem surfaktantów”**,
wykonanej pod kierunkiem promotora
Pani dr hab. Jolanty Kowalonek, prof. UMK

Recenzja została wykonana na zlecenie Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Wydziału Chemii Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu. Podstawa prawna art. 187 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. „Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce” (z późn. zm.)

Rozprawa doktorska Pani mgr Natalii Stachowiak-Trojanowskiej została zrealizowana w Katedrze Chemii Biomedycznej i Polimerów na Wydziale Chemii Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu, dzięki pozyskanemu finansowaniu w ramach projektu w konkursie NCN Preludium nr 2018/31/N/ST8/02007 pt. „Funkcjonalne, degradowalne matryce polimerowe zawierające mikrocząstki z dodatkiem surfaktantów jako ekologiczna alternatywa dla chusteczek nawilżanych”. Promotorem rozprawy jest Pani dr hab. Jolanta Kowalonek, prof. UMK, natomiast funkcja promotora pomocniczego powierzona została Pani dr hab. Justynie Kozłowskiej, prof. UMK.

Tematyka poruszana w niniejszej rozprawie dotyczy opracowania degradowalnych materiałów polimerowych modyfikowanych mikro/makrocząstkami będącymi nośnikami związków powierzchniowo-czynnych. Potencjalne zastosowanie proponowanych materiałów to możliwość ich wykorzystania jako ekologiczne, jednorazowego użytku materiały higieniczne.

Od lat wzrasta zainteresowanie zrównoważonym rozwojem, zieloną chemią i dbałością o środowisko, co zasadniczo wpływa na szybki rozwój sposobów syntezy i przetwarzania degradowalnych i biokompatybilnych polimerów. Ogromna liczba opracowanych, komercyjnie dostępnych polimerów skłania naukowców do opracowywania na ich bazie nowych kombinacji materiałowych dla wytworzenia kompozytów o atrakcyjnych właściwościach funkcjonalnych dostosowanych do potencjalnych aplikacji.

W związku z powyższym problematykę recenzowanej dysertacji należy uznać za aktualną zarówno z punktu widzenia poznawczego, jak i użytecznego ze względu na

potencjalne możliwości zastosowania wyników badań Autorki do opracowania biodegradowalnych materiałów higienicznych.

Przedstawiona do oceny dysertacja doktorska stanowi monotematyczny cykl 3 oryginalnych prac w czasopismach o stosunkowo wysokim współczynniku oddziaływania *Impact Factor* z listy *Thomson Reuters JCR*, kwalifikowanych do 1 lub 2 kwartyła a mianowicie *International Journal of Biological Macromolecules* (IF 7.7, Q1; publikacja P1), *Materials* (IF 3, Q2; publikacja P2), *Polymers* (IF 4.7, Q1; publikacja P3) Sumaryczna liczba punktów MEiN wynosi 340, prace te były cytowane 54. Liczba współautorów prac waha się 3-4, co jest oczywiste w przypadku prac eksperymentalnych. We wszystkich publikacjach p. mgr Natalia Stachowiak - Trojanowska jest pierwszym i korespondencyjnym autorem. Oświadczenia Autorki, zamieszczone (zgodnie z wymaganiami wydawców czasopism) na końcu każdej publikacji, informują o jej wkładzie pracy obejmującym koncepcję pracy (współudział), opracowanie metodologii, syntezę i charakterystykę materiałów, redakcję manuskryptu (współudział), korektę językową i wykonanie rysunków, co wraz z oświadczeniami współautorów, wskazują na wiodącą rolę Doktorantki w przygotowaniu tych artykułów.

Publikacje wchodzące w skład rozprawy (P1-P3) zostały poprzedzone przewodnikiem obejmującym wykaz skrótów, streszczenie w języku polskim i angielskim, wykaz publikacji, rozdziałów w monografiach i wystąpień konferencyjnych, wprowadzenie (a właściwie wstęp teoretyczny), założenia i cel badań, etapy realizacji pracy, prezentację najważniejszych wyników badań w poszczególnych publikacjach zakończoną podsumowaniem wraz z wnioskami oraz wykaz literatury.

Wstęp literaturowy (nazwany w pracy wprowadzeniem) rozpoczyna się charakterystyką jednorazowych chusteczek nawilżanych pod kątem ich składu, zastosowania (konsumenckie, przemysłowe) oraz zużycia (68mld szt. w UE!). Część tą kończy aspekt środowiskowy jednorazowych artykułów higienicznych związany z tworzeniem się zatorów w systemach kanalizacyjnych i wytworzeniem odpadów, które głównie trafiają na wysypisko śmieci. Ponadto ze względu na skład chusteczek nawilżanych (materiały mieszane), ich recykling jest trudny technicznie i ekonomicznie drogi. Kolejno we wprowadzeniu Autorka prezentuje proces biodegradacji polimerów wraz z technikami badań i przechodzi do krótkiego omówienia polimerów biodegradowalnych ze szczególnym uwzględnieniem zastosowania ich w postaci mikro/makrocząstek jako nośników substancji aktywnych. W rozdziale 3 (we wprowadzeniu) dotyczącym związków powierzchniowo-czynnych Doktorantka podaje ich klasyfikację w oparciu o budowę chemiczną oraz podstawowe właściwości. W opinii recenzenta, mając na uwadze zaproponowany układ wstępu, brakuje krótkiej charakterystyki substancji stosowanych jako plastyfikatory w przetwórstwie polimerów. Ponadto, pewien niedosyt budzi brak podsumowania części teoretycznej, na podstawie którego powinien zostać sformułowany cel prowadzonych badań. Niemniej jednak Doktorantka umiejętnie posługuje się wiedzą z

zakresu szeroko pojętych materiałów polimerowych włączając w to również kierunki rozwoju ich zastosowań.

Kolejny punkt stanowi prezentacja głównego celu badań sformułowanego jako „... *zaprojektowanie, otrzymanie i scharakteryzowanie innowacyjnych materiałów zbudowanych z biodegradowalnych polimerów z dodatkiem związków powierzchniowo-czynnych jako potencjalnych zamienników chusteczek nawilżanych*” oraz celów szczegółowych (3) i etapów realizacji pracy doktorskiej (9) z przypisaniem do odpowiednich publikacji wchodzących w skład cyklu.

Uwagę recenzenta zwróciło sformułowanie „o ulepszonych właściwościach mechanicznych i chemicznych” na czym polega „ulepszenie” i w stosunku do czego proponowane materiały mają być lepsze? O ile cele badań oraz zakres prac badawczych zostały przedstawione w sposób szczegółowy i przejrzysty, o tyle teza pracy nie została sformułowana, a przynajmniej brakuje jej w przewodniku. W następnej części przewodnika zatytułowanej „**Opis przeprowadzonych badań**” Autorka prezentuje wyniki badań w formie streszczeń artykułów i w tej samej konwencji formułuje również wnioski zawarte na końcu przewodnika. Publikacja P1 (**N. Stachowiak***, J. Kowalonek, J. Kozłowska, *Effect of plasticizer and surfactant on the properties of poly(vinyl alcohol)/chitosan films*, International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 164, 2100–2107) dotyczy badań prowadzących do opracowania ekologicznych filmów na bazie poli(alkoholu winylowego) (PVA) i chitozanu (CTS) z dodatkiem plastyfikatora (gliceryny lub sorbitolu) i środka powierzchniowo-czynnego (kokamidopropylobetainy, CAPB). Folie polimerowe otrzymano techniką odlewania z roztworu i scharakteryzowano pod kątem strukturalnym jak również właściwości powierzchniowych (chropowatość, zwilżalność), wytrzymałości mechanicznej oraz stopnia uwodnienia w relacji do składu folii – koncentracji głównych składników z uwzględnieniem wpływu plastyfikatora/surfaktantu na powyższe parametry.

Z kolei publikacja P2 (**N. Stachowiak***, J. Kowalonek, J. Kozłowska, *Freeze-Dried Matrices Composed of Degradable Polymers with Surfactant-Loaded Microparticles Based on Pectin and Sodium Alginate*, Materials, 2021, 14, 3044.) to badania prowadzące do otrzymania trójwymiarowych matryc polimerowych składających się z żelatyny, hydroksyetylocelulozy i poliwinylpirolidonu z dodatkiem gliceryny oraz mikrocząstek zawierających surfaktant (poliglukozyd kwasów oleju kokosowego). Mikrocząstki alginianowo-pektynowe wytworzone przy użyciu enkapsulatora ocenione pod względem wielkości i rehydratacji wykorzystano do modyfikacji matrycy polimerowej. Dla finalnego produktu przeprowadzono charakterystykę porowatości, właściwości mechanicznych, stabilności termicznej i chemicznej.

W publikacji P3 (**N. Stachowiak***, J. Kowalonek, J. Kozłowska, A. Burkowska-But, *Stability Studies, Biodegradation Tests, and Mechanical Properties of Sodium Alginate and Gellan Gum Beads Containing Surfactant*, Polymers, 2023, 15, 2568) Doktorantka zaprezentowała prace związane z otrzymaniem i analizą makrocząstek z układu alginian-guma gellan, zawierających glukozyd decyloyowy jako środek powierzchniowo czynny. Charakterystyka obejmowała ocenę stabilności makrosfer w różnych warunkach (w roztworach o

zróżnicowanym pH), parametrów mechanicznych oraz degradacji w środowisku naturalnym (woda morska, gleba).

Poprawnie sformułowane cele badawcze, prawidłowo zaplanowany sposób realizacji pracy, odpowiednio dobrane techniki badań otrzymywanych materiałów wraz z interpretacją wyników wskazują na umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej p. mgr Natalii Stachowiak-Trojanowskiej.

Ze względu na fakt, że wyniki badań, otrzymane w trakcie realizacji prac badawczych, zostały już opublikowane we wcześniej wspomnianych 3 artykułach w czasopiśmie o wysokiej renomie naukowej, a tym samym „przeszły” już proces recenzowania weryfikujący ich wartość naukową czuję się, przynajmniej częściowo, zwolniona z obowiązku ich ponownego szczegółowego omawiania/recenzowania. Poniżej chciałabym wskazać najważniejsze osiągnięcia, zasługujące w moim odczuciu na uwagę i podkreślenie:

- -Opracowanie składu polimerowych folii na podstawie kompozycji poli(alkoholu winylowego) (PVA) i chitozanu (CS) modyfikowanych związkiem powierzchniowo-czynnym (kokamidopropylobetaina); przeprowadzenie ich charakterystyki w aspekcie strukturalnym, teksturalnym oraz oceny podstawowych właściwości istotnych z punktu widzenia potencjalnego zastosowania;
- Otrzymanie i charakterystyka porowatych matryc polimerowych przy wykorzystaniu żelatyny, hydroksyletylocelulozy i poliwinylpirolidonu modyfikowanych mikrocząstkami (pektyny/alginian sodu) zawierającymi związek powierzchniowo-czynny (poliglukozyd kwasów oleju kokosowego) wytworzonymi drogą enkapsulacji;
- Przeprowadzenie syntezy makrocząstek (alginian sodu/guma gellan) z udziałem surfaktantu (glukozydu decylowego) z zastosowaniem techniki sieciowania jonotropowego wraz z analizą procesu biodegradacji w różnych środowiskach.

Rolą recenzenta jest nie tylko podkreślanie zalet ocenianej pracy, ale również wskazanie pewnych niedoskonałości/niejasności czy też kwestii dyskusyjnych; niektóre z nich zostały przedstawione bezpośrednio w ocenie komentarza do publikacji a pozostałe, najważniejsze, przedstawiam poniżej:

- ✓ Lektura pracy nasuwa pytanie natury dyskusyjnej dotyczące kwestii wyboru polimerów do opracowania mikro i makrokapsulek; dlaczego akurat te biopolimery wybrano z całej gamy dostępnych polisacharydów? Brakuje mi również uzasadnienia wyboru kompozycji matrycy polimerowej przeznaczonej do inkorporacji mikrocząstkami. Dla jasności, pytanie to nie ma na celu podważenia jakości naukowej pracy, ale potwierdzenia słuszności wybranej ścieżki badań;
- ✓ Intryguje recenzenta hydrofobowość folii PVA/CS, oba polimery jak również użyty plastyfikator należą do grupy materiałów hydrofilowych więc skąd hydrofobowy

produkt finalny? Reakcje pomiędzy grupami funkcyjnymi polimerów prowadzą do zmniejszenia ilości grup hydroksylowych, jednak określenie zwilżalności tylko na podstawie wartości składowej polarnej wyznaczonej energii powierzchniowej wydaje się być zbyt dużym uproszczeniem;

- ✓ W technice odlewania z roztworu materiałów wieloskładnikowych powierzchnie od podłoża (szalki) i mające bezpośredni kontakt z powietrzem mogą się zasadniczo różnić (szybkość parowania rozpuszczalnika). Czy Doktorantka oceniała obie powierzchnie folii?
- ✓ Struktura i mikrostruktura to nie są synonimy (publikacja P2, 3.2.1); zapewne Autorka miała na myśli strukturę porów;
- ✓ Z czym wiąże Doktorantka prawie 3-krotny wzrost ubytku masy kompozytów z udziałem mikrocząstek (poza przyspieszoną degradacją mikrocząstek, które stanowią tylko 30% masy kompozytu) w stosunku do czystej matrycy polimerowej? Czy Autorka określiła wpływ dodatku mikrocząstek na strukturę matrycy polimerowej?
- ✓ Bardzo interesujące zarówno z naukowego jak i aplikacyjnego punktu widzenia jest określenie mechanizmu i stopnia uwalniania substancji aktywnej z makrocząstek. Zasadniczo gdy do kulki zostanie przyłożone wystarczające ciśnienie powinna ona uwolnić składnik aktywny, a co z potencjalną dyfuzją przez ścianę cząstki? Czy Doktorantka badała roztwory inkubacyjne pod kątem ewentualnego uwalniania związków powierzchniowo-czynnych?
- ✓ Jakie są parametry mechaniczne makrocząstek przed inkubacją?
- ✓ Dlaczego wartości całkowitego zużycia tlenu po 28 dniach (publikacja 3, fig. 6c/d) różnią się zasadniczo?
- ✓ Jaką głębokość zastosowała Autorka do oceny degradacji makrocząstek?

Przygotowując opinię o rozprawie doktorskiej nie można również nie spojrzeć na zamieszczony całokształt dokonań naukowych Pani mgr inż. Natalii Stachowiak-Trojanowskiej. Jest ona współautorką, poza cyklem publikacji wchodzących w skład rozprawy doktorskiej, trzynastu publikacji wydanych w czasopiśmie indeksowanym w bazie Scopus. oraz jednego rozdziału w książce *Microencapsulation* (wyd. De Gruyter, 2020). Doktorantka może pochwalić się również kilkunastoma prezentacjami wyników badań (w większości posterowymi) na międzynarodowych konferencjach oraz kierowaniem projektami badawczymi finansowanymi ze środków UMK (2) i NCN (1).

WNIOSEK KOŃCOWY

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska leży zarówno w obszarze badań podstawowych jak i aplikacyjnych. Zawiera ona w swojej treści elementy nowości naukowej, a także, wskazuje potencjalne kierunki praktycznego zastosowania uzyskanych wyników. Przedstawione uwagi mają w większości charakter dyskusyjny i nie wpływają na moją pozytywną ocenę dysertacji. W związku z powyższym stwierdzam, że rozprawa doktorska Pani mgr inż. Natalii Stachowiak - Trojanowskiej spełnia wymagania stawiane pracom doktorskim, o których mowa w **art. 187 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (wraz z późniejszymi zmianami)**

Wnoszę zatem do Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Wydziału Chemii Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu o przyjęcie rozprawy i dopuszczenie p. mgr inż. Natalii Stachowiak - Trojanowskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

