



Dr hab. inż. Jacek Grams, prof. PŁ

*Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej
Wydział Chemiczny Politechniki Łódzkiej
90-924 Łódź, ul. Żeromskiego 116*



Łódź, dnia 29 grudnia 2022 r.

RECENZJA

rozprawy doktorskiej Pani mgr Elżbiety Czarneckiej pt.: „Opracowanie i wdrożenie do produkcji biodegradowalnych układów polimerowych o właściwościach chłonnych i rozpraszających ciecz”, promotor: dr hab. Jacek Nowaczyk, prof. UMK; opiekun pomocniczy: mgr inż. Jarosław Aleksander

Recenzowana praca powstała w ramach programu „doktorat wdrożeniowy” realizowanego we współpracy pomiędzy Wydziałem Chemii Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu oraz Zakładem Wyrobów Higienicznych Plastica Sp. z o.o. w Kowalewie Pomorskim, w którym zatrudniona była Doktorantka.

Biorąc pod uwagę wzrastającą ilość odpadów oraz negatywny wpływ na środowisko produktów chłonnych wytworzonych z materiałów nie biodegradowalnych (np. pieluch dziecięcych) Pani mgr Elżbieta Czarnecka za główny cel swojej pracy doktorskiej obrała opracowanie metod wytwarzania bardziej przyjaznych dla środowiska materiałów o właściwościach chłonnych oraz rozpraszających ciecz, które mogłyby znaleźć zastosowanie jako składnik wyrobów higienicznych produkowanych przez firmę zaangażowaną w realizację badań stanowiących podstawę do przygotowania ocenianej rozprawy doktorskiej. Doktorantka skupiła się przede wszystkim na otrzymaniu materiału, który powinien charakteryzować się: wysoką chłonnością cieczy porównywalną z materiałami wyprodukowanymi na bazie poliakrylanu sodu, zdolnością do biodegradacji, spełnieniem

niezbędnych wymagań prawnych dotyczących jego zastosowania w wyrobach chłonnych oraz czystością patentową.

Do syntezy związków polimerowych spełniających powyższe założenia Pani mgr Elżbieta Czarnecka wykorzystwała: różne rodzaje skrobi (rozpuszczalna, kukurydziana, ziemniaczana), kwas akrylowy, akrylamid, poli(alkohol winylowy), metakrylan 2-hydroksyetylu, kwas 2-akrylamido-2-metylopropanosulfonowy, karboksymetyloskrobię i chitozan. Do sieciowania struktur zastosowała N,N'-metylenobisakrylamid i wanilinę, a jako inicjatory reakcji użyła nadsiarczan potasu oraz azotan amonu i ceru. Otrzymane materiały scharakteryzowała przede wszystkim przy użyciu takich technik jak: spektroskopia w podczerwieni, skaningowa mikroskopia elektronowa oraz termogravimetria. Ponadto określiła ich zdolność pęcznienia i właściwości absorpcyjne.

Przedstawiona do oceny rozprawa doktorska Pani mgr Elżbiety Czarneckiej składa się z krótkiego wprowadzenia obejmującego przedstawienie podstawowych zagadnień dotyczących chłonnych produktów higienicznych, omówienia wyników badań, wniosków, spisu literatury, dorobku naukowego oraz zbioru artykułów naukowych stanowiących podstawę do ubiegania się o przyznanie stopnia doktora wraz z załączonymi oświadczeniami współautorów. Cykl załączonych przez Doktorantkę publikacji składa się z pięciu artykułów oraz jednego rozdziału w monografii wydanej nakładem Wydawnictwa Naukowego Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu (80 pkt.). Cztery artykuły zostało opublikowane w czasopismach z listy JCR takich jak: Polymers (IF=4,967; 100 pkt), International Journal of Molecular Sciences (IF=6,208; 140 pkt) - dwie prace oraz Journal of Cleaner Production (IF=11,072; 140 pkt), natomiast piąty w czasopiśmie Sustainable Chemical Engineering (Universal Wiser Publisher, 5 pkt.), które nie znajduje się we wspomnianym wykazie. Pani mgr Elżbieta Czarnecka jest pierwszym autorem wszystkich publikacji i zgodnie z oświadczeniami współautorów oraz swoim odgrywała znaczącą rolę zarówno w wykonywaniu badań jak i w przygotowywaniu wymienionych artykułów do druku.

Pierwsza z prac (rozdział „*Biodegradowalne układy polimerowe*” w monografii „*Na pograniczu chemii, biologii i fizyki – rozwój nauk*”, Wydawnictwo Naukowe Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu, Tom 1, str. 11-24, 2020) stanowi krótki przegląd literatury dotyczącej klasyfikacji biodegradowalnych superabsorbentów. Doktorantka opisuje w niej najbardziej obiecujące związki chemiczne, które mogą zostać wykorzystane do produkcji materiałów chłonnych (np. celuloza, skrobia, chitozan, alginian, karagen oraz agar) koncentrując się przede wszystkim na ich budowie i właściwościach.

Artykuł (*Polymers* 2020, 12, 1794) został poświęcony chemicznej modyfikacji skrobi z wykorzystaniem kwasu akrylowego oraz z N,N'-metylenobisakryloamidu jako czynnika sieciującego prowadzonej w celu otrzymania nowych potencjalnie biodegradowalnych polimerów posiadających superchłonne właściwości. Syntezy prowadzono w różnych ośrodkach, w tym w wodzie dejonizowanej, roztworze wodorotlenku sodu i roztworze mocznika. Jako inicjatory zastosowano nadsiarczan potasu i azotan cerowo-amonowy. Analiza składu otrzymanych materiałów potwierdziła, że monomery kwasu akrylowego zostały skutecznie wszczepione do makrocząsteczkowych łańcuchów skrobi. Powodowało to m.in. zwiększenie przestrzeni pomiędzy łańcuchami bazowego polimeru prowadząc do zwiększenia ilości wchłanianego płynu do wnętrza materiału. Zdolność pęcznienia otrzymanych kopolimerów zależała od stężenia czynnika sieciującego i stosunku monomerów zastosowanego podczas syntezy.

Kolejna praca (*Sustainable Chemical Engineering* 2020, 2, 1-7) dotyczy wpływu rodzaju metody i warunków obróbki superchłonnych polimerów wytworzonych z użyciem skrobi oraz chitozanu na ich właściwości sorpcyjne. Przeprowadzone badania wykazały, że największą porowatość można osiągnąć w wyniku zastosowania procedury polegającej na zamrożeniu wody zawartej wewnątrz sieci polimerowej i jej dalszej sublimacji. Prowadzi to do wytworzenia kryształów lodu wewnątrz struktury polimeru, które są usuwane w kolejnym etapie obróbki, co przyczynia się do powstania bardziej otwartej struktury polimeru. Porowatość obrabianych materiałów zależy w tym przypadku zarówno od ciśnienia jak i temperatury panującej w komorze, w której prowadzony jest proces obróbki.

Następne artykuły dotyczyły syntezy oraz badań właściwości sorpcyjnych superabsorbentów wytworzonych z wykorzystaniem skrobi, kwasu akrylowego, akrylamidu, poli(alkoholu winylowego), metakrylanu 2-hydroksyetylu i kwasu 2-akrylamido-2-metylopropanosulfonowego oraz N,N'-metylenobisakrylamidu jako środka sieciującego (*International Journal of Molecular Sciences* 2021, 22, 4325), a także karboksymetyloskrobi i chitozanu oraz waniliny jako środka sieciującego (*International Journal of Molecular Sciences* 2022, 23, 5386). Uzyskane wyniki potwierdziły powstanie struktur porowatych pozwalających na skuteczne pochłanianie płynów. Ponadto, zauważono, że zdolności sorpcyjne polimerów zależą od pH absorbowanego roztworu oraz stężenia jonów w nim zawartych.

Ostatnia praca (*Journal of Cleaner Production* 2022, 377, 134426) została poświęcona analizie procesu degradacji poszczególnych komponentów pieluch jednorazowych dostępnych na rynku. Przeprowadzone eksperymenty wykazały, że materiały wykonane

z celulozy oraz jej pochodnych cechują się umiarkowaną szybkością rozkładu w środowisku wodnym. Szybszej degradacji ulegały składniki zawierające skrobię, która rozkładała się prawie całkowicie w okresie 60 dni. W przeciwieństwie do skrobi materiały wykonane z poliolefin charakteryzowały się najmniejszą szybkością rozkładu, a ich masa pozostawała praktycznie stała w całym okresie prowadzonych badań. Uzyskane wyniki potwierdziły, konieczność rozwoju biodegradowalnych materiałów, które mogłyby znaleźć zastosowanie w chłonnych wyrobach higienicznych.

Oceniając rozprawę doktorską Pani mgr Elżbiety Czarneckiej należy zauważyć, że dotyczy ona istotnej i aktualnej tematyki badawczej. Uzyskane wyniki w istotny sposób wzbogacają wiedzę w zakresie rozwoju materiałów o właściwościach chłonnych oraz rozprzewadzających ciecz zawierających polimery naturalne takie jak skrobia lub chitozan, które ze względu na zwiększoną biodegradowalność powinny przyczynić się do zmniejszenia presji człowieka na środowisko przyrodnicze. Analiza zbioru artykułów naukowych stanowiących podstawę do ubiegania się o przyznanie stopnia doktora Pani mgr Elżbiecie Czarneckiej wykazała, że potrafi Ona właściwie zaplanować eksperymenty badawcze i w rzeczowy sposób omówić uzyskane wyniki. Realizacja badań pozwoliła na skuteczną syntezę zaplanowanych materiałów, analizę ich właściwości sorpcyjnych oraz określenie czynników, które na te właściwości wpływają.

Praca zawiera pewną ilość nieściślych sformułowań oraz drobnych błędów edytorskich, których przykłady, z obowiązku recenzenta, przedstawiam poniżej. Nie obniżają one jednak wartości merytorycznej uzyskanych wyników.

Na str. 28 w tekście początkowo znajduje się odniesienie do rysunków 5 i 6, a dopiero potem rysunku 2. Powinny one być ponumerowane zgodnie z kolejnością omawiania.

Str. 32 – co konkretnie oznacza określenie „wysublimowany pokrowiec”?

Str. 36, tabela 3 – czy masa wkładu (pkt. 7) obejmuje tylko sumę mas superabsorbentu i pulpy celulozowej (pkt. 8 i 9), czy również innych materiałów?

Str. 47 i 49 – odniesienia do publikacji D3 są błędne. W tej publikacji nie ma rysunków do których nawiązano w tekście.

Str. 56 – „Wyniki przeprowadzone w temperaturze 38°C” – rozumiem, że chodziło tu raczej o badania/testy przeprowadzone w temperaturze 38°C.

Ponadto zastanawiam się, czy w publikacji D5, w opisach tabel 7-9 oraz 12-13 nie powinny zostać podane jednostki mierzonych wielkości.

Wiadomo, że krótki opis cyklu publikacji przedstawionego w celu uzyskania stopnia doktora zazwyczaj nie wyczerpuje wszystkich wątków pojawiających się w trakcie realizacji

badan. Dlatego, kierowany ciekawoscia, podczas publicznej dyskusji nad rozprawa doktorska, prosze Pania mgr Elzbieta Czarnecka o wyrazenie opinii w nastepujacych kwestiach:

1) Na str. 23 wspomniano o oszczednosciach jakie moga osiagac konsumenci uzywajac wyrobów chlonnych zawierajacych innowacyjne materiały. Zastanawiam sie jak wygladaja korzyści finansowe z zastosowania takich rozwiazań dla producentów wspomnianych wyrobów.

2) Proszę o komentarz dotyczacy wdrazania zsyntezowanych przez Doktorantke materialów do produkcji wyrobów chlonnych. Jakie trudności należy przewyciezyc i jakie widać ograniczenia?

3) Na str. 57 Pani mgr Elzbieta Czarnecka wspomina, ze zdolność pęcznienia opisywanego polimeru rosła wraz ze zmniejszaniem ilosci srodka sieciujacego. Jednakze zdolność pęcznienia dla materiału bez dodatku srodka sieciujacego byla najmniejsza spozród wszystkich analizowanych materialów. Czy w takim razie obnizenie ilosci wprowadzanej waniliny ponizej 0,04 g powinno spowodowac dalszy wzrost, czy spadek zdolności pęcznienia wytworzonego polimeru i jaka zawartość srodka sieciujacego nalezalboby uznac za optymalna?

4) Na str. 63 zamieszczono informacje, ze material, który pochlanial najwieksze ilosci wody wykazywal „najbardziej urozmaiconą morfologię”. Proszę o uściślenie jakie konkretnie parametry Doktorantka miała na myśli.

5) Na str 64. Pani mgr Elzbieta Czarnecka stwierdza, ze otrzymane w trakcie realizacji badan materiały „spełniają większość wymagań odnośnie kompostowalności i biodegradowalności”. Powstaje zatem pytanie - spełnienie jakich wymagań rodzi problemy?

6) W publikacji D2 przedstawiono wyniki pomiarów wykonanych przy użyciu skaningowej mikroskopii elektronowej. Jak wygladala procedura wykorzystana do obliczenia sredniej wielkości „porów” widocznych na powierzchni zsyntezowanych materialów?

Przechodząc do oceny dorobku naukowego Pani mgr Elzbiety Czarneckiej należy zauwazyć, ze jest ona współautorem jednego rozdziału w monografii oraz pięciu artykułów naukowych (w tym czterech opublikowanych w czasopismach z listy JCR), których łączny współczynnik wpływu (IF) wynosi 28,455. Działalność publikacyjna Doktorantki jest znacząca, szczególnie biorąc pod uwagę fakt, iż praca byla realizowana w ramach programu „doktorat wdrozeniowy”. Ponadto, Pani mgr Elzbieta Czarnecka uczestniczyła w szeregu krajowych konferencji i szkoleń, również tych rozwijajacych kompetencje miękkie. Doktorantka byla również beneficjentem grantów służących rozwojowi młodych naukowców na Wydziale Chemii Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu.

Podsumowując, uważam, że przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska Pani mgr Elżbiety Czarneckiej spełnia wymagania określone w Ustawie – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U. z 2020 r. poz. 85 z późn. zm.). W związku z tym, zwracam się do Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Wydziału Chemii Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu z wnioskiem o dopuszczenie Pani mgr Elżbiety Czarneckiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Ponadto, biorąc przede wszystkim pod uwagę wysoki współczynnik wpływu czasopism, w których zostały opublikowane wyniki wchodzące w skład niniejszej rozprawy (w dwóch przypadkach $IF > 6$, a w jednym IF nawet > 11), proszę o rozważenie wyróżnienia ocenianej pracy po zapoznaniu się z przebiegiem publicznej obrony oraz odpowiedziami Doktorantki na komentarze zawarte w recenzji.

