



Wydział Inżynierii Materiałowej
85-064 Bydgoszcz ul. Chodkiewicza 30, tel.52 341-93-31,
e-mail : insttech@uknv.edu.pl
UNIWERSYTET KAZIMIERZA WIELKIEGO W
BYDGOSZCZY



Bydgoszcz, dn. 26.08.2024r.

Recenzja
Pracy doktorskiej mgr inż. Anny Marii Strzałki
pt. „Zastosowanie chitozanu do otrzymywania polioli i pianek
poliuretanowych”

Podstawa opracowania recenzji

Recenzja została opracowana na podstawie pisma Przewodniczącej Dyscypliny Inżynieria Chemiczna Politechniki Rzeszowskiej im. Ignacego Łukasiewicza Pani prof. dr hab. inż. Doroty Antos z dnia 19 lipca 2024 r.

Przedmiot recenzji

Tematyka rozprawy doktorskiej mgr inż. Anny Marii Strzałki wpisuje się w zakres badań nad nowymi materiałami, których rozwoju jesteśmy świadkami co najmniej od kilkunastu lat. Obecnie coraz większy nacisk kładziony jest na poszukiwanie i wdrażanie rozwiązań, które mogą zminimalizować negatywny wpływ rozwoju gospodarki i działalności człowieka na środowisko naturalne. Jednym z obszarów, w którym te poszukiwania nabierają szczególnie istotnego znaczenia, jest branża materiałów poliuretanowych. Tradycyjne materiały otrzymywane na bazie surowców petrochemicznych, ze względu na swoją trwałość i koszty produkcji, długo dominowały w tej dziedzinie. Jednakże ich destrukcyjny wpływ na środowisko wymusił poszukiwanie i wdrażanie nowych, bardziej zrównoważonych materiałów. Zatem problematyka poruszana w pracy jest bardzo rozległa badawczo i wymaga kompleksowego podejścia do kwestii otrzymywania nowych materiałów o założonych właściwościach oraz surowców do ich produkcji.

Wprowadzenie

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr inż. Anny Marii Strzałki powstała w Katedrze Kompozytów Polimerowych Politechniki Rzeszowskiej, pod kierunkiem naukowym Pana prof. dra hab. inż. Jacka Lubczaka, który legitymizuje się imponującym dorobkiem naukowym w zakresie m.in. nowych surowców polioliolowych do syntezy materiałów

poliuretanowych o korzystnych właściwościach użytkowych. Zagadnienie realizowane przez Autorkę rozprawy doktorskiej z pewnością jest bardzo ważne i wpisuje się w aktualne trendy badań nad przyjaznymi dla środowiska, „zielonymi” materiałami, wokół których koncentrują się badania wielu instytucji w kraju i na świecie. Założony cel badawczy — zastosowanie chitozanu do otrzymywania polioli i sztywnych pianek poliuretanowych o korzystnych właściwościach użytkowych nie budzi zastrzeżeń, wręcz przeciwnie, uważam, że badania realizowane w tym obszarze są potrzebne.

Tworzywa polimerowe, w tym i materiały poliuretanowe coraz częściej zastępują tradycyjne materiały konstrukcyjne, stanowiąc propozycję dla szeregu innowacyjnych rozwiązań dla przemysłu. Poliuretan stosowany w budownictwie skutecznie izoluje zbiorniki produkcyjne, rurociągi i całe budynki, również klei i uszczelnia wszelkie łączenia na liniach produkcyjnych. Pianki poliuretanowe wykorzystywane są również w produkcji elementów dla przemysłu motoryzacyjnego. Sprawdzają się one równie dobrze jako materiał amortyzujący uderzenia czy izolujący akustycznie. W przemyśle meblarskim i tapicerskim nadają estetyczny wygląd meblom oraz zwiększają komfort ich użytkowania. W transporcie na szeroką skalę stosowane są również powłoki poliuretanowe. W branży sportu i rekreacji zwłaszcza integralna pianka poliuretanowa znajduje zastosowanie w produkcji siodełek rowerowych, materacy oraz podeszw w obuwiu sportowym. Poliuretany są również bardzo szeroko wykorzystywane w medycynie w różnych zastosowaniach od konstrukcji urządzeń rehabilitacyjnych poprzez implanty aż do elementów niezbędnych m.in. w kardiochirurgii. Możliwość powiązania właściwości pianek PU ze sposobem ich otrzymywania pozwala na produkcję różnorodnych wyrobów: od elastycznych po sztywne, różnym stopniu twardości i porowatości. Spektrum ich zastosowań w różnych dziedzinach jest bardzo szerokie, dzięki możliwości projektowania tych tworzyw o bardzo różnych właściwościach użytkowych. Możliwość modyfikowania właściwości użytkowych poliuretanów pozwala tworzyć wysokiej jakości produkty dopasowane do różnych potrzeb, zapewniając doskonałą izolację termiczną i akustyczną, komfort, bezpieczeństwo, długotrwałą wytrzymałość. Wszystkie te cechy sprawiają, że materiały poliuretanowe są i nadal będą dynamicznie rozwijaną grupą tworzyw o zyskującej popularności.

Obecnie przemysł materiałów poliuretanowych oparty jest głównie na surowcach pochodzących z przetwórstwa ropy naftowej. W dobie wzrastających wymagań stawianych stosowanym materiałom, dążeń do zrównoważonego rozwoju oraz dynamicznego wzrostu wykorzystywania materiałów z biodegradowalnych tworzyw polimerowych, producenci z wielu branż podejmują próby ukierunkowania produkcji poliuretanów na szersze wykorzystanie surowców odnawialnych. Surowcami odnawialnymi stosowanymi do wytwarzania poliuretanów są m.in. oleje roślinne, z których wytwarzane są biopoliiole, a które wykorzystuje się do otrzymywania poliuretanów jako tzw. surowce polioliowe. Mimo intensywnych badań w wielu ośrodkach, oleje roślinne ciągle stanowią podstawową bazę surowcową w technologii otrzymywania materiałów poliuretanowych. Należy jednak mieć na uwadze, że te same oleje roślinne są wykorzystywane głównie w przemyśle spożywczym. Zatem wprowadzenie tych surowców do masowej produkcji tworzyw sztucznych mogłoby w przyszłości wpłynąć niekorzystnie na ich dostępność, a przy tym na cenę. W związku z tym zasadne jest poszukiwanie takich źródeł odnawialnych i pozyskiwać z nich surowce, które pozwolą na zrównoważone korzystanie (zarówno dla środowiska jak i ludzi) z bogactwa

naturalnego. „Zielone poliuretany”, wytwarzane z odnawialnych źródeł takich jak świat roślin czy świat zwierząt, oferują szereg korzyści środowiskowych, w tym zmniejszenie uzależnienia od paliw kopalnych i potencjalną biodegradowalność. To sprawia, że stają się one coraz bardziej atrakcyjne dla branż poszukujących sposobów na zmniejszenie swojego śladu węglowego. Ich zastosowanie w wielu branżach nie tylko zmniejsza negatywny wpływ na środowisko, ale również podkreśla zaangażowanie w promowanie zrównoważonego rozwoju. Temat badawczy podjęty przez Panią mgr inż. Annę Marię Strzałkę pozwala kształtować nowy krajobraz branży poliuretanowej, w którym jako źródło surowca do produkcji polioli zaproponowała chitozan.

Chitozan jest polisacharydem utworzonym z powtarzających się reszt D-glukozoaminy zawierających w swojej strukturze aminy pierwszorzędowe. D-glukozoamina otrzymywana jest głównie ze skorupki stawonogów poprzez N-deacetylację chityny. Natomiast chitozan w czystej postaci występuje jako składnik ścian komórkowych grzybów strzępkowych z klasy Zygomycetes. Na skalę przemysłową uzyskuje się go z chityny, która jest składnikiem budulcowym wszystkich skorupiaków morskich. Zatem chitozan jest materiałem pochodzenia naturalnego, nietoksycznym i w pełni biodegradowalnym. Chitozan i jego pochodne wykazują szeroki wachlarz właściwości użytkowych, m.in. właściwości antybakteryjne i powierzchniowe. Dzięki swoim bogatym i unikatowym właściwościom chitozan oraz związki na bazie chitozanu znajdują coraz szersze zastosowanie w wielu dziedzinach, m.in. medycynie, weterynarii, przemyśle spożywczym, farmacji, kosmetyce oraz ochronie środowiska.

Zatem uważam, że kluczowe zagadnienia, które są podstawą przedmiotu rozprawy, stanowią doskonały asumpt do badań oraz analiz, a w kolejnym kroku — do wdrożenia.

Ogólna charakterystyka rozprawy

Oceniając całościową strukturę recenzowanej rozprawy doktorskiej mgr inż. Anny Marii Strzałki, uważam że jest ona prawidłowa biorąc pod uwagę skomponowany temat badawczy, przyjęty cel oraz jego realizację. Charakteryzuje się ona konwencjonalnym układem, przyjętym dla prac doktorskich, z zachowaniem podziału na dwie części -literaturową i doświadczalną. Rozprawę rozpoczyna streszczenie, w którym Autorka krótko opisała przebieg wykonanych badań, uzasadniając jednocześnie obraną drogę i sposób postępowania. Tym samym wprowadzając czytelnika w koncepcję prac nad problemem badawczym. Kolejnym elementem struktury pracy wykaz najczęściej stosowanych skrótów i oznaczeń. Część literaturową rozpoczyna „Wprowadzenie”, w którym mgr inż. Anna Strzałka zaprezentowała genezę podjęcia tematu, i najważniejsze kwestie z nim związane. Identyfikuje również przyczynę realizowanego tematu kreśląc jednocześnie lukę badawczą. Pozostałe części recenzowanej rozprawy doktorskiej to: część literaturowa i doświadczalna, podsumowanie i wnioski, literatura oraz aneks zawierający spis rysunków oraz spis tabel. Struktura rozdziałów i podrozdziałów jest klarowna, spójna i dobrze przemyślana, co pozwoliło Autorce konsekwentnie zmierzać do celu według ustalonej ścieżki badawczej.

Rozprawa doktorska mgr inż. Anny Marii Strzałki zawiera się na 161 stronach, wliczając zarówno część właściwą, jak i załączniki w postaci aneksu tabel i rysunków. Składa się z siedmiu rozdziałów (niektóre są bardzo rozbudowane, ale uzasadnia to tematyka prezentowanych treści); wzbogacona jest imponującą ilością tabel, schematów i rycin (łącznie

44 w części literaturowej i 98 w części doświadczalnej). Tabele i rysunki w znaczącym stopniu ułatwiają odbiór prezentowanych treści. Ich numeracja jest przypisana do każdego rozdziału, w związku z tym na podstawie spisu nie można od razu wnioskować o ich liczbie (wymaga zliczania ręcznego).

Autorka w rozprawie doktorskiej odwołała się do 192 pozycji literatury, zarówno krajowej jak i zagranicznej, z których 162 pozycji dotyczą części literaturowej, a do pozostałych 30 Autorka odnosi się w trakcie opisywania metodyki badań oraz interpretacji otrzymanych wyników. Dobór literatury jest właściwy, adekwatny do prezentowanych zagadnień i wskazuje na dobre rozeznanie Doktorantki w przedmiotowej tematyce rozprawy.

Pracę zamyka wykaz dorobku naukowego Pani mgr inż. Anny Marii Strzałki. Wykaz ten obejmuje: 3 opublikowane prace o łącznym IF=12,1; 3 patenty; 12 artykułów w recenzowanych wydawnictwach naukowych; udział w 12 konferencjach krajowych i zagranicznych. Warto podkreślić, że wszystkie wymienione osiągnięcia dotyczą tematu recenzowanej pracy doktorskiej.

Merytoryczna ocena rozprawy

Przedstawiona rozprawa doktorska świadczy o posiadanej przez Autorkę dużej wiedzy merytorycznej jak i dobrego przygotowania praktycznego. Zaprezentowana dysertacja jest oryginalnym opracowaniem łączącym w spójną całość zarówno wątek teoretyczny jak i empiryczny co uważam za jej niewątpliwą atut. Podjęła się Ona ambitnego zadania, którego celem były badania nad zastosowaniem chitozanu jako nowego, naturalnego i przyjaznego ekologicznie surowca do otrzymywania polioli i sztywnych pianek poliuretanowych o korzystnych właściwościach użytkowych. W pierwszym rozdziale po obszernej części wprowadzającej, Pani mgr inż. Anna Maria Strzałka w oparciu o literaturę, scharakteryzowała kluczowe dla pracy związki chemiczne, a mianowicie chitynę i chitozan, opisując ich otrzymywanie, budowę i właściwości. Na pochwałę zasługuje mocno rozbudowany rozdział 2.3, który w całości traktuje o modyfikacjach chitozanu. Autorka opierając się na aktualnie prowadzonych badaniach w wielu ośrodkach, dokonała podziału na metody fizyczne i chemiczne. Różnice między nimi polegają przede wszystkim na uzyskiwanych efektach i oddziałujących czynnikach. W przypadku metod fizycznych stosuje się takie czynniki jak promieniowanie UV lub jonizujące, mikrofałe, ultradźwięki. Prowadzą one do przemian w strukturze nadmolekularnej polimeru oraz depolimeryzacji chemicznej. Natomiast zadaniem modyfikacji chemicznych są zmiany w składzie chemicznym polimeru. Modyfikacji chemicznej chitozanu sprzyja jego struktura i obecność grup funkcyjnych, a prowadzi ona m.in do zwiększenia jego rozpuszczalności w wodzie. Opracowano bardzo dużo metod chemicznej modyfikacji chitozanu, które Autorka z najwyższą starannością opisała, posiłkując się literaturą. Rozbudowanie tego fragmentu rozprawy uważam za istotne, ponieważ usystematyzowanie tych wiadomości pozwoliło Autorce na krytyczną ocenę założonych hipotez. Kończąc część literaturową pracy, Doktorantka dokonała podsumowania, na zakończenie którego określiła lukę badawczą, potwierdzając zasadność badań nad możliwością zastosowania chitozanu do otrzymywania surowców polioliowych i poliuretanów przyjaznych dla środowiska.

Część doświadczalną rozpoczynają wspomniane przeze mnie wcześniej „*Cel i zakres pracy*”, a po nich zostały wymienione stosowane surowce do otrzymywania surowców polioliowych i aparatura kontrolno-pomiarowa wykorzystana przez Doktorantkę. Jest to ważny element każdego opracowania naukowego, szczególnie w kontekście możliwości odtworzenia prowadzonych badań — zarówno dla innych obszarów, jak i w innym przedziale czasowym.

Do badań Doktorantka wykorzystwała chitozany różniące się masą cząsteczkową, tj. chitozan rozpuszczalny w wodzie CSRw, oligomer chitozanu CSo, chitozany o małej, średniej i dużej masie cząsteczkowej, które oznaczyła odpowiednio: CSM, CSs, CSD. Określiła w nich stopień deacetylacji i masę cząsteczkową. W celu zidentyfikowania założonej struktury, dokonała analizy z wykorzystaniem spektrometrii w podczerwieni i metodą magnetycznego rezonansu jądrowego. Po dokładnej charakterystyce wybranych do badań chitozanów, Doktorantka przystąpiła do kluczowych prac, które polegały na syntezie surowców polioliowych na ich bazie. W tym celu zaprojektowała i przeprowadziła szereg reakcji hydroksyalkilowania chitozanu glicydołem i węglanem etylenu w środowisku wodnym i alkoholowym. Reakcje te stanowiły ciąg eksperymentów, obejmujących modyfikacje zarówno metod syntezy jak i składu wymienionych surowców. Przebieg prac monitorowała za pomocą zmniejszającej się wartości liczby epoksydowej w funkcji czasu zachodzącej reakcji. W efekcie otrzymała grupę polioli, które poddała szczegółowej charakterystyce celu określenia ich właściwości fizyko-chemicznych, takich jak: masa cząsteczkowa, ilość nieprzereagowanego węglanu etylenu, liczba hydroksylowa, analiza elementarna, analiza w podczerwieni, analiza metodą magnetycznego rezonansu jądrowego, analiza MALDI-ToF, gęstość, lepkość, napięcie powierzchniowe. Poznanie struktury i właściwości otrzymanych nowych związków jest jednym z ważniejszych etapów niniejszej rozprawy, ponieważ Doktorantka wykorzystywała je w dalszych badaniach Mianowicie, korzystając z otrzymanych wyników badań, dokonała szczegółowych obliczeń składu formułacji do syntezy pianek poliuretanowych. Jako surowce polioliowe zastosowała otrzymane wcześniej polirole na bazie chitozanu. Pozostałe surowce użyte do otrzymywania pianek to trietyloamina jako katalizator, silikon L6900 jako środek powierzchniowo czynny, polimeryczny MDI. Zastosowała chemiczną metodę spieniania stosując w formułacji wodę (w ilości 2 i 3% w stosunku do masy polioliu), niezbędną do wytworzenia ditlenku węgla w reakcji z grupą izocyjanianową. Doktorantka optymalizowała opracowaną formułację, dokonując w niej zmian pod względem ilości stosowanych surowców, dążąc do wytworzenia pianek poliuretanowych o korzystnej strukturze. Otrzymane materiały poddała badaniom właściwości użytkowych, takich jak: gęstość pozorna, chłonność wody, stabilność wymiarów, przewodnictwo cieplne, odporność termiczna w temperaturach 150 i 175°C, wytrzymałość mechaniczna na ściskanie, podatność na biodegradację. Dokonała charakterystyki struktury otrzymanych pianek, określając ilość porów zamkniętych, wielkość porów i ich kształt oraz grubość ścianek.

Opisy metodologii badan naukowych zarówno dotyczące polioli jak i pianek poliuretanowych zamieszczone przez Doktorantkę są bardzo dobrze opracowane z przywołaniem obowiązujących norm i zawierają szczegółowe opisy wykonanych czynności. Autorka opracowała szereg metod otrzymywania surowców polioliowych w reakcjach hydroksyalkilowania chitozanu glicydołem i węglanem etylenu, dobierając optymalne środowisko (woda, glicerol) oraz stosując chitozany różniące się masą cząsteczkową. Szczegółowo zbadała zarówno przebieg tych reakcji jak i powstające produkty, jako

potencjalne komponenty do otrzymywania poliuretanów, które następnie zastosowała w formułacjach sztywnych pianek poliuretanowych. W efekcie otrzymała materiały poliuretanowe o właściwościach zbliżonych do komercyjnych pianek poliuretanowych stosowanych w termoizolacji, jednak z uwagi na zastosowany polioli na bazie chitozanu — o większej podatności na biodegradację. Uzyskane wyniki pozwoliły na jakościowe określenie otrzymanych związków i zależności między parametrami strukturalnymi, właściwościami użytkowymi a rodzajem i ilością zastosowanych polioli na bazie chitozanu.

Chciałabym podkreślić, że całość pracy jest bardzo ciekawa i inspirująca naukowo. Z pewnością przeprowadzenie tak dużej liczby specjalistycznych badań oraz analiza otrzymanych wyników wymagało od Doktorantki znajomości nowoczesnych technik badawczych i naukowej dociekliwości. W mojej ocenie doskonale sobie poradziła, wykazując się znakomitym warsztatem badawczym i umiejętnościami w zakresie organizacji pracy doświadczalnej.

Korzystając z możliwości, chciałabym zwrócić się do Doktorantki z prośbą o wyjaśnienie niektórych zagadnień, których zabrakło mi w recenzowanej pracy:

1. Praca o tak wielu wątkach wymaga niewątpliwie dobrego przygotowania i przemyślanego podejścia do tematu. Jednak jak to w pracach badawczych, wyzwaniem stanowią nieprzewidziane przeszkody. W związku z tym chciałabym, żeby Pani podzieliła się tym, jakie bariery napotkała podczas realizacji prac badawczych.
2. Duży niedosyt budzą brak w części literaturowej informacji dotyczących surowców polioliowych oraz poliuretanów. Uważam, że w kontekście tematu pracy warto było zamieścić rozdział traktujący o najnowszych trendach w rozwoju tych surowców i materiałów.
3. Autorka podaje, że zastosowała w formułacjach wodę w ilości 2 i 3%. Następnie na stronie 97 można przeczytać: „użycie zbyt dużej ilości wody prowadziło do uzyskania pianek półsztywnych o dużych porach”. Chciałabym się dowiedzieć, na jakiej podstawie Autorka zamieściła taki wniosek? Czy Autorka przeprowadziła odpowiednie badania?
4. Niefortunnie, moim zdaniem, brzmi stwierdzenie Autorki (str. 99), że „pianki otrzymywane na bazie chitozanów, zawierające 2% wody, charakteryzowały się mniejszym stopniem spienienia, w związku z czym wykazywały większą gęstość pozorną w porównaniu do pianek otrzymanych z tego samego polimeru, ale z 3% wody”. Nasuwa się pytanie, czy otrzymane pianki w wyniku procesu spieniania, nadal zawierają wodę? Raczej została ona wykorzystana w reakcji z grupami izocyjanianowymi w celu otrzymania poroforu.
5. Proszę wyjaśnić, czym kierowała się Doktorantka podczas opracowywania formułacji. Czy brata pod uwagę dane literaturowe, czy zostały one ułożone na podstawie danych doświadczalnych. Jak został dobrany udział poszczególnych składników formułacji poliuretanowej?
6. Biorąc pod uwagę obiecujące wyniki podatności na biodegradację, które otrzymała Autorka, jestem ciekawa Jej opinii, w jaki sposób otrzymane pianki poliuretanowe można utylizować?

7. Czy planowane jest przeprowadzenie badań palności? Byłyby one ciekawym uzupełnieniem otrzymanych wyników badań.

Podsumowanie

Przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska mgr inż. Anny Marii Strzałki zawiera oryginalne rozwiązanie problemu badawczego, jest autorskim dziełem Doktorantki, a z uwagi na charakter analizowanego zagadnienia, niewątpliwie posiada walor pionierski. Do bezsprzecznych atutów recenzowanej pracy zaliczam także szczegółowy opis przebiegu prowadzonych badań, zaproponowaną metodykę wykonywania doświadczeń oraz interesującą analizę otrzymanych wyników badań. Treści zawarte w pracy obejmują elementy nowości naukowej i posiadają wymiar aplikacyjny. Zatem wnoszą znaczący wkład w rozwój dyscypliny inżynierii chemicznej. W pracy pojawiają się błędy interpunkcyjne, nieprawidłowe określenia i tzw. „skrót myślowe”. Występują w niej drobne błędy korektorskie i edycyjne, których nie przytaczam, ponieważ nie mają znaczenia w odbiorze pracy, a tym bardziej nie wpływają na moją ocenę wartości merytorycznej rozprawy. Sposób opisu badań oraz ich jakościowa interpretacja są rzetelne, a to pozwala mi na finalnie pozytywną ocenę przedłożonej pracy.

Rozprawa doktorska stanowi oryginalne dzieło naukowe i spełnia kryteria i wymagania niezbędne do nadania stopnia doktora, zapisane w Ustawie z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. 2018 poz. 1668 z późn. zm.) stawiane rozprawom doktorskim i Kandydatom ubiegającym się o nadanie stopnia doktora zostały spełnione. Dlatego wnoszę do Rady dyscypliny inżynieria chemiczna Politechniki Rzeszowskiej o dopuszczenie mgr inż. Anny Marii Strzałki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

