

Lublin, 11.10.2024 r.

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Anny Marii Strzałki**

pt.

**„Zastosowanie chitozanu do otrzymywania polioli i pianek poliuretanowych”,**  
wykonanej w Katedrze Chemii Organicznej Wydziału Chemicznego  
Politechniki Rzeszowskiej  
pod kierunkiem prof. dr hab. inż. Jacka Lubczaka

Tematyka badań realizowanych w ramach rozprawy doktorskiej jest interesująca. Wpisuje się w aktualne wyzwania badawcze związane z opracowaniem nowych materiałów polimerowych bazujących na surowcach pochodzenia naturalnego. Głównym celem pracy mgr inż. Anny Marii Strzałki było wykorzystanie pochodnych chitozanu, jako alternatywy dla powszechnie stosowanych polioli pochodzących z surowców ropopochodnych, w syntezie pianek poliuretanowych. Zakres badań obejmował opracowanie metod syntezy biodegradowalnych polioli zawierających mery hydroksyalkilowanego chitozanu i ich charakterystykę, a następnie zastosowanie tychże polioli jako reagentów do otrzymywania sztywnych pianek poliuretanowych w reakcji z polimerycznym 1,1'-metylenobis(4-izocyjanianobenzenem) (diizocyjanianem 4,4'-difenyloetanu), oznaczonym jako pMDI.

Recenzowana rozprawa doktorska ma postać jednolitego tekstu napisanego w języku polskim, liczącego 165 stron. Jej układ jest tradycyjny, zachowuje pięć zasadniczych części: część literaturową, cel i zakres pracy, część doświadczalną, analizę wyników i ich omówienie oraz podsumowanie i wnioski. Praca zawiera także streszczenie w języku polskim i angielskim, wykaz najczęściej stosowanych skrótów, spis cytowanej literatury, aneksy wraz z rysunkami i tabelami. Na końcu został przedstawiony dorobek naukowy Autorki dysertacji. Tytuły rozdziałów są na ogół adekwatne do zawartej w nich treści. Nazwy dwóch rozdziałów powinny być bardziej sprecyzowane, tj. zamiast 4.3. Syntezy powinno być 4.3. *Syntezy polioli, a zamiast 4.4. Metody analityczne powinno być 4.4. Metody analityczne stosowane w badaniach polioli i chitozanów*. Poza tym, rozdział 2.4. *Hydroksyalkilowanie chitozanu powinien brzmieć 2.4. Hydroksyalkilowanie chitozanu i innych polisacharydów*, ponieważ zawarte w nim informacje dotyczą także skrobi i celulozy. W tytule rozdziału 5.6. Otrzymywanie i właściwości pianek poliuretanowych niepotrzebnie pojawiły się właściwości. Rozdział ten dotyczy jedynie otrzymywania pianek.

Autorka rozpoczęła część literaturową od nakreślenia znaczenia podjętych badań i zwięzłego wprowadzenia czytelnika w tematykę rozprawy. Szczegółowe cele badań i zakres pracy przedstawiła po części literaturowej. Przegląd istniejącego stanu wiedzy (do 2023 roku włącznie) Autorka oparła na 164 pozycjach literaturowych i zawarła w trzech głównych rozdziałach. W pierwszym zaprezentowała informacje na temat otrzymywania, budowy i właściwości chityny i chitozanu. W rozdziale drugim, który jest najobszerniejszy, omówiła sposoby modyfikacji chemicznej chitozanu, z wyłączeniem reakcji hydroksyalkilowania, które szczegółowo opisała w rozdziale trzecim. Na podkreślenie zasługuje fakt, że oprócz słownego opisu danej metody modyfikacji Autorka dała jej graficzne uzupełnienie, co znacznie ułatwia czytanie lektury.

Część doświadczalna rozprawy była realizowana w dwóch zasadniczych etapach. Najpierw Autorka przeprowadziła syntezy polioli na drodze hydroksyalkilowania chitozanu charakteryzującego się różną masą cząsteczkową. Aby wyeliminować toksyczne, kancerogenne i łatwopalne tlenki alkilenu, postanowiła wykorzystać (oksiran-2-yl)metanol (glicydol) i oksolano-2,5-dion (węglan etylenu) jako czynniki hydroksyalkilujące. W reakcjach syntezy brał także udział węglan potasu jako katalizator. W zależności od rodzaju zastosowanego chitozanu Doktorantka zastosowała różną liczbę metod syntezy. Najwięcej, bo aż cztery metody zostały opisane dla chitozanu rozpuszczalnego w wodzie, trzy dla oligomeru chitozanu, a po dwie dla chitozanów o małej, średniej i dużej masie cząsteczkowej, co z różnic w ich rozpuszczalnościach. W wypadku chitozanu rozpuszczalnego w wodzie w pierwszej kolejności reakcję prowadziła w środowisku wodnym. Okazało się jednak, że glicydol reagował głównie z wodą, dając glicerol, a nie z chitozanem. Zrezygnowała więc z użycia wody i zastosowała glicerol jako rozpuszczalnik, co pozwoliło na skrócenie czasu syntezy. Następnie wykonała próbę polegającą na pominięciu dodatku glicerolu i użyciu w nadmiarze glicydolu, który pełnił rolę zarówno reagenta jak i rozpuszczalnika. W ostatniej metodzie Autorka początkowo prowadziła syntezę bez dodatku katalizatora, a dopiero po przereagowaniu chitozanu z glicydołem dodała węglan potasu, co umożliwiło reakcję z węglanem etylenu. W efekcie przeprowadzonych syntez uzyskała ciekłe poliole mieszalne z pMDI. W następnej kolejności reakcjom hydroksyalkilowania poddała oligomer chitozanu. Zaproponowała metody wykorzystane dla chitozanu rozpuszczalnego w wodzie, rezygnując z metody, w której jako rozpuszczalnik była użyta woda. W kolejnym etapie badań skupiła się na syntezach polioli na bazie chitozanów o małej, średniej i dużej masie cząsteczkowej. Ze względu na brak rozpuszczalności tych chitozanów w glicydole pominęła jedną z metod zastosowanych dla oligomeru chitozanu. Ponownie, uzyskała ciekłe, wolno przelewające się produkty, które mieszały się z pMDI. Ich strukturę chemiczną i masy cząsteczkowe określiła wykorzystując liczne nowoczesne techniki analityczne i instrumentalne, m.in. spektroskopię w podczerwieni, spektroskopię magnetycznego rezonansu protonowego, spektrometrię mas z jonizacją przez desorpcję laserową wspomaganą matrycą z analizatorem czasu przelotu i chromatografią żelową. Należy podkreślić, że metody badawcze zostały dobrane w sposób prawidłowy,



a z uzyskanych danych wynika, że w reakcjach hydroksyalkilowania uczestniczyły zarówno grupy aminowe jak i hydroksylowe chitozanu. Doktorantka oznaczyła także właściwości fizyczne polioli, takie jak gęstość, lepkość i napięcie powierzchniowe. Ponadto, wykonała dla nich testy biodegradacji. Niestety nie zamieściła pełnych wyników tych testów w pracy. Jedyne podała informację, że polirole były biodegradowalne w 100 % (w streszczeniu i na str. 115).

Drugi zasadniczy etap badań dotyczył otrzymywania przyjaznych dla środowiska naturalnego sztywnych pianek poliuretanowych. Zsyntezowane polirole Doktorantka poddała reakcji z pMDI stosując wodę jako środek spieniający, *N, N*-dietyloetanoaminę jak katalizator i środek powierzchniowo czynny Silikon L-6900. Opracowała optymalne składy kompozycji mające na celu uzyskanie pianek o małych i równomiernych porach. Dla każdego polioliu otrzymała dwa rodzaje pianek poliuretanowych, różniących się zawartością procentową wody, tj. 2 i 3 % w odniesieniu do masy polioliu, a dla polioliu (CS<sub>0</sub>+GL)+WE dodatkowo wykonała jeszcze próbę o zawartości wody 4 % (jak wynika z tabeli 7, chociaż nie znalazłam w tekście opisu właściwości takiej pianki). Kompozycje różniły się także ilością izocyjanianu, katalizatora i środka powierzchniowo czynnego. Autorka dokonała szczegółowej i czasochłonnej charakterystyki pianek oznaczając ich gęstość pozorną, chłonność wody, współczynnik przewodzenia ciepła, stabilność wymiarów, kształt i wielkość porów, odporność termiczną, wytrzymałość na ściskanie i podatność na biodegradację. Uzyskane materiały miały gęstość pozorną uzależnioną od rodzaju polioliu i ilości środka spieniającego, mieszczącą się w zakresie 50—80 kg/m<sup>3</sup>. Większość z nich wykazywała małą chłonność wody (poniżej 4% po upływie 24 godzin), co wynika z obecności w ich strukturze porów zamkniętych. Zdjęcia wykonane za pomocą mikroskopu optycznego ujawniły eliptyczny kształt porów i ich małe rozmiary (średnie wielkości porów wynosiły od 71 do 321 μm). Mała chłonność wody jest szczególnie istotna w wypadku użycia takich pianek jako materiałów termoizolacyjnych narażonych na działanie dużej wilgotności. Do zastosowań termoizolacyjnych predysponują je również wartości współczynnika przewodzenia ciepła (0,022 - 0,037 W/mK). W wyniku badań stabilności wymiarów prowadzonych w temperaturze 150 °C przez 20 i 40 godzin okazało się, że niektóre pianki kurczyły się a niektóre wydłużały, a zmiany były w zakresie dopuszczalnych kilku %. Pod względem wytrzymałości na ściskanie nie odbiegały od typowych materiałów. Wykazywały natomiast lepszą odporność termiczną. Podczas gdy tradycyjne sztywne pianki są odporne do 90 - 100 °C, nowo zsyntezowane materiały charakteryzowały się długotrwałą odpornością na działanie temperatury 150 °C, a niektóre z nich były odporne także w 175 °C. Testy biodegradacji wykonane dla wybranych pianek, a polegające na dwudziestośmiodniowym sezonowaniu w glebie i zmierzeniu biochemicznego zapotrzebowania na tlen pokazały, że stopień biodegradacji pianek zależał od rodzaju zastosowanego polioliu i wynosił od 28 do 54 %. Podsumowując, otrzymane z modyfikowanego chitozanu sztywne pianki poliuretanowe dorównują właściwościami użytkowymi tradycyjnym materiałom, a w wypadku odporności



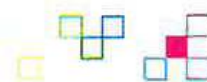
termicznej nawet je przewyższają. Oprócz tego, stosunkowo łatwo ulegają częściowej biodegradacji.

Generalnie praca została napisana poprawną polszczyzną. Można zauważyć nieliczne błędy językowe i edytorskie, których nie będę wymieniać. Brak jest jednak konsekwencji w stosowaniu wprowadzonych przez Autorkę skrótów czy skrótowców. W wielu wypadkach używane są nazwy zwyczajowe lub handlowe związków chemicznych. Lepiej byłoby podawać nazwy systematyczne zalecane przez *International Union of Pure and Applied Chemistry*, a ewentualnie dodatkowo nazwy zwyczajowe lub handlowe. Niemniej jednak, bez względu na rodzaj stosowanego nazewnictwa musi być ono poprawne. I tak, np. zamiast nadsiarczan potasu powinno być oktaoksodisiarczan(VI) potasu lub dinadsiarczan potasu. Poza tym, w lokantach pisanych wielkimi literami nie zastosowano kursywy, np. w *N,N*-dimetyloformamidzie.

Jeśli chodzi o stronę graficzną rozprawy, to zaprezentowane w części literaturowej schematy i rysunki są przejrzyste i czytelne. Brakuje jednak przy nich odniesień literaturowych. Nasuwa się więc pytanie: czy Autorka przygotowała je samodzielnie? W części doświadczalnej rysunki są przede wszystkim wygenerowane z programów do obróbki danych, a te które przygotowała Autorka w większości również są wyraźne i nie budzą zastrzeżeń. Tak samo jak tabele.

Podczas lektury rozprawy nasunęły mi się jeszcze następujące komentarze i pytania:

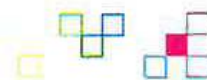
1. Str. 12: Zamiast  $^1\text{H-NMR}$  spektroskopia magnetycznego rezonansu magnetycznego powinno być  $^1\text{H-NMR}$  — spektroskopia magnetycznego rezonansu protonowego.
2. Skrótowiec *MALDI-ToF* nie został wyjaśniony.
3. Str. 13: Zamiast *diizocyjaniami* powinno być *diizocyjanianami*.
4. Str. 35: NHS został błędnie określony jako karbodiimid.
5. Str. 54: W rozdziale 4.2. *Aparatura analityczno-pomiarowa* Autorka niefortunnie umieściła również typową aparaturę laboratoryjną, jak szkło czy suszarki.
6. Str. 55: Jakie były przybliżone czasy prowadzenia syntez polioli na bazie  $\text{CS}_{\text{RW}}$ ?
7. Str. 58: Szkoda, że Autorka nie wyjaśniła co oznaczają wartości liczbowe we wzorach 4.1 i 4.2. Znacznie ułatwiłoby to czytanie pracy.
8. Str. 61: Jak podała Autorka, syntez polioli były prowadzone do momentu przereagowania węgla etylenu. Ile razy w trakcie trwania tych syntez była oznaczana zawartość nieprzereagowanego węgla etylenu?
9. Str. 66: Autorka niepoprawnie nazywa aparat służący do jednoczesnej analizy TG-DSC derywatografem.
10. Mam zastrzeżenia do opisu widm IR uzyskanych dla chitozanów. W wypadku każdego widma pasma amidowe nakładają się na siebie. Poza tym, występuje rozbieżność między opisem słownym na str. 69 a rys. 11. W opisie słownym jest podane, że zarówno I pasmo amidowe jak i II pasmo amidowe nakładają się na pasmo drgań deformacyjnych grup aminowych, podczas gdy na rys. 11



zaznaczono, że tylko I pasmo amidowe nakłada się na pasmo drgań deformacyjnych grup aminowych (nie zostało sprecyzowane, że pierwszorzędowych). Ani w opisie ani na rys. 11 nie uwzględnione zostały pasma pochodzące od drgań deformacyjnych C-H grup metylowych i metylenowych. Ponadto, które konkretnie pasma a może wszystkie pasma miała Autorka na myśli pisząc *Widmo  $CS_D$  charakteryzuje się najmniejszą intensywnością opisanych pasm.* ? Ze względu na brak skali na osiach Y trudno jest wnioskować o intensywności pasm absorpcyjnych, np. pasma pochodzącego od drgań walencyjnych N-H i O-H.

Niejasne jest też sformułowanie zawarte w zdaniu *W porównaniu do widm IR wyjściowych chitozanów (rys. 11) obserwuje się wzrost intensywności pasm odpowiadających drganiom grup metinowych i metylenowych występujących przy  $2800\text{ cm}^{-1}$  względem pasm odpowiadających drganiom walencyjnym grup hydroksylowych.* Oprócz tego, w opisie widm IR polioli zauważalny jest brak precyzji w podawaniu wartości liczb falowych, np. jeśli chodzi o pasmo od drgań walencyjnych grupy karbonylowej. Z rys. 15 wynika, że dla polioli ( $CS_{RW}+GL+WE$ ) i ( $CS_{RW}+H_2O+GL$ )+WE są to wartości bliżej  $1800\text{ cm}^{-1}$  a nie  $1750\text{ cm}^{-1}$ . Z kolei, na widmie polioli ( $CS_{RW}+GL$ )+WE widoczne są trzy nakładające się pasma w zakresie około  $1790\text{—}1740\text{ cm}^{-1}$ . Różna liczba pasm i przy różnych wartościach liczby falowej jest obserwowana na widmach IR uzyskanych dla pozostałych polioli (rys. 16 i 17). Prosiłabym o wytłumaczenie tych różnic.

11. Rys. 11, 15—17, 24, 38: Co oznacza skrót t.u.?
12. Rys. 18—20: Dlaczego nie został pokazany zakres 7,2—9,0 ppm, który potwierdzałby zanik sygnałów od grup aminowych pochodzących od chitozanów?
13. Str. 110: Autorka twierdzi, że obecność pasma przy liczbie falowej około  $1610\text{ cm}^{-1}$  świadczy o zachodzeniu procesu grafityzacji podczas wygrzewania pianki. Z rys. 38 wynika, że pasmo to występuje także dla pianki niewygrzewanej. Proszę wyjaśnić tę kwestię.
14. Str. 112: Zastanawia mnie jednostka na osi Y ( $g/^\circ C$ ) wykresów przedstawiających pochodną krzywej termogravimetrycznej (rys. 39b). Na rys. 39a, ukazującym zależność masy od temperatury, masy pianek zostały wyrażone w % a nie w gramach.
15. Str. 113: Proszę o wyjaśnienie co dokładnie rozkładało się do dwutlenku węgla i amin w etapie trzecim rozkładu termicznego pianek.
16. Str. 113: W trakcie wykonywania pomiarów DSC, w cyklu ogrzewania jest oznaczana temperatura odszklania, a w cyklu chłodzenia temperatura zeszklenia. Tabela 7: powinno zostać sprecyzowane, z którego cyklu pochodzą wartości  $T_g$  i czy ta temperatura odpowiada punktowi leżącemu w połowie odcinka łączącego ekstrapolowane linie bazowe (ang. *midpoint*) czy punktowi przecięcia się stycznych — ekstrapolowany początek stopnia (ang. *onset*).



17. Tabela 11: Co oznacza skrót *Def.*?

18. Tabele dotyczące analizy MALDI-ToF: Podana jednostka masy cząsteczkowej jest niepoprawna.

Przytoczone wyżej uwagi i uchybienia nie obniżają zasadniczej wartości recenzowanej rozprawy, którą oceniam pozytywnie. Należy obiektywnie stwierdzić, że Doktorantka wykazała się umiejętnością samodzielnej pracy naukowej i zebrała dużo wartościowego materiału doświadczalnego, który przedstawiła w 12 artykułach naukowych, w tym 3 w czasopismach z listy *Journal Citation Reports*, oraz na licznych konferencjach. O znaczeniu przeprowadzonych badań dla sfery gospodarczej świadczą 3 udzielone patenty krajowe.

Podsumowując, z treści rozprawy wynika, że stanowi ona oryginalne rozwiązanie istotnego problemu naukowego i spełnia wymogi określone w artykule 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. *Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce* (Dz.U. 2018 r., poz. 1668 z późn. zm.), dlatego też zwracam się do Rady Dyscypliny inżynieria chemiczna Politechniki Rzeszowskiej o dopuszczenie Pani mgr inż. Anny Marii Strzałki do dalszych etapów postępowania w sprawie nadania stopnia doktora.

Magdalena Rogulska

