

RECENZJA

Rozprawy doktorskiej mgr. inż. Weroniki Janik

pt.: „Badania nad poprawą właściwości wytrzymałościowych tworzyw na osnowie biopolimerów”

Podstawowe informacje o Kandydatce

Pani Weronika Janik, zwana dalej Kandydatką, po uzyskaniu tytułu zawodowego magistra realizowała badania stanowiące przedmiot rozprawy w Katedrze Fizykochemii i Technologii Polimerów Politechniki Śląskiej oraz w Sieci Badawczej Łukasiewicz – Instytucie Ciężkiej Syntezy Organicznej „Blachownia” w ramach badań współfinansowanych przez Ministerstwo Edukacji i Nauki, grant nr DWD/4/21/2020 pod naukową opieką dr hab. inż. Gabrieli Dudek, prof. PŚ jako promotor oraz dr hab. Stanisława Kudła, z Sieci Badawczej Łukasiewicz – Instytucie Ciężkiej Syntezy Organicznej „Blachownia” jako promotora pomocniczego. Kandydatka nie ubiegała się uprzednio o nadanie stopnia naukowego doktora a przedmiot rozprawy w dużej mierze związany jest z doświadczeniem Pani Promotor i Pana Promotora pomocniczego w zakresie syntezy i charakterystyki biopolimerów.

Kandydatka jest współtwórczynią sześciu zgłoszeń patentowych a jej dorobek naukowy obejmuje monotematyczny cykl pięciu publikacji (*Polymers*, 2021, 13(16); *Materials*, 2022, 15(9); *Carbohydrate Polymers*, 2022, 120277; *Scientific Reports*, 2023, 13(1); *International Journal of Molecular Sciences*, 2023, 24(17)), który wraz z wyżej wspomnianymi zgłoszeniami patentowymi stanowią spójną treść będącą podstawą przedłożonej rozprawy doktorskiej. Ponadto, Kandydatka jest współautorką jednej publikacji niezwiązanej bezpośrednio z rozprawą oraz szeregu wystąpień konferencyjnych jak również tzw. *proceedings*. Kandydatka była wykonawcą w dwóch projektach finansowanych w ramach grantów JM Rektora Politechniki Śląskiej. Ponadto Kandydatka posiada inne znaczące osiągnięcia, w szczególności granty rektorskie za publikacje jak również odbyte szkolenia zarówno z tzw. umiejętności miękkich jak również kompetencji związanych z np.: gospodarką odpadami czy zarządzaniem projektami.

Ocena rozprawy doktorskiej

Recenzowana rozprawa obejmuje następujące rozdziały: Wykaz publikacji będących podstawą rozprawy doktorskiej i opis udziału Kandydatki w opracowaniu wskazanych publikacji, Wykaz stosowanych skrótów, Streszczenie w języku polskim i angielskim, Wprowadzenie stanowiące krótki przegląd literatury związanej z tematem rozprawy, Cel rozprawy doktorskiej, Opis problemu i hipotezy badawczej, Metody badawcze użyte w pracach



będących podstawą rozprawy doktorskiej, Omówienie wyników, Podsumowanie i wnioski, Życiorys i wykaz dorobku naukowego oraz Bibliografię oraz Załączniki będące kopią publikacji stanowiących monotematyczny cykl oraz oświadczeniami współautorów.

Rozprawa doktorska skupia się na badaniach nad poprawą właściwości wytrzymałościowych tworzyw na osnowie biopolimerów i porusza problem niekorzystnych właściwości wytrzymałościowych materiałów na bazie polisacharydów oraz przedstawia sposoby na jego rozwiązanie.

Wprowadzenie w zwięzły, ale pełny sposób przedstawia aktualną sytuację w zakresie polimerów, a w szczególności polimerów biodegradowalnych oraz ich użycia jako alternatywny w produkcji opakowań jednorazowych. Ponadto we wprowadzeniu przedstawiono metodykę produkcji polimerów wykorzystując surowce pochodzenia roślinnego, zwierzęcego, alg czy mikroorganizmów. Dodatkowo, we wprowadzeniu przedstawiono kwestię modyfikacji naturalnych polimerów. Założenia przedstawione w wprowadzeniu są ważne z punktu widzenia obecnych problemów przez co tematyka rozprawy wpisuje się bardzo dobrze w aktualne wyzwania społeczne.

Cel i zakres badań został poprawnie sprecyzowany. Celem rozprawy było opracowanie innowacyjnych materiałów otrzymanych na bazie polisacharydów, mogących znaleźć zastosowanie w przemyśle opakowaniowym, na drodze modyfikacji wpływających na poprawę ich właściwości wytrzymałościowych. W tym celu przeprowadzono kompleksową analizę czternastu grup materiałów na bazie modyfikowanych polisacharydów.

Główne założenia badawcze obejmowały:

- Zaprojektowanie oraz wytworzenie wyłaczalnego materiału na bazie chitozanu i skrobi o zawartości wody nie przekraczającej 20 cg/g, w którym udział chitozanu będzie wynosił co najmniej 28 cg/g.
- Zaprojektowanie oraz wytworzenie materiału na bazie modyfikowanych polimerów z grupy polisacharydów, tj. skrobi, chitozanu i alginianu sodu.
- Zaprojektowanie oraz wytworzenie biomodyfikatorów poprawiających wybrane właściwości fizyko-chemiczne polimerów z grupy polisacharydów.
- Określenie wpływu składu oraz metod wytwarzania poszczególnych materiałów na ich wybrane właściwości fizyko-chemiczne
- Określenie możliwości użycia substancji pochodzenia naturalnego, w tym produktów odpadowych jako składników materiałów przydatnych do wytwarzania opakowań zgodnie z założeniami idei Gospodarki o Obiegu Zamkniętym.



Głównymi hipotezami badawczymi przedstawionymi w rozprawie były:

- Możliwość uzyskania materiału na bazie chitozanu i skrobi przy znacznym ograniczeniu ilości wody w procesie jego wytwarzania. Założono, że proces ten będzie realizowany przy użyciu typowych metod stosowanych w przemyśle, np. techniką wyłaczania.
- Możliwość uzyskania antybakteryjnego materiału na bazie skrobi, chitozanu lub alginianu sodu o właściwościach hydrofilowych zbliżonych do właściwości PLA.
- Możliwość zaprojektowania alternatywnych biomodyfikatorów, które nie tylko poprawiają właściwości materiałów na bazie chitozanu i alginianu sodu, ale także zapewniają, że właściwości te nie pogarszają się wraz z upływem czasu.
- Możliwość uzyskania antybakteryjnego i hydrofobowego materiału na bazie chitozanu o poprawionych właściwościach wytrzymałościowych.
- Możliwość określenia czasu, po którym właściwości biopolimeru stabilizują się.

W część Metody badawcze przedstawiono w sposób kompleksowy wszystkie metody syntezy jak również metody badań analitycznych użytych do określenia właściwości otrzymanych polimerów. Wszystkie przedstawione metody są przedstawione z dużą dbałością pozwalając potwierdzić, że zaproponowane i użyte metody są adekwatne i właściwie dobrane.

Omówienie wyników badań przedstawia rezultaty uzyskane w pięciu obszarach:

- Charakterystyka właściwości materiałów otrzymanych na bazie chitozanu i skrobi o niskiej zawartości wody.
- Charakterystyka właściwości materiałów otrzymanych na bazie chitozanu, skrobi i alginianu sodu oraz ich blend z użyciem glicerolu jako plastyfikatora oraz ekstraktu kasztanowca jako składnika antybakteryjnego oraz oksydowanej sacharozy i chlorku wapnia jako czynników sieciujących.
- Charakterystyka właściwości materiałów otrzymanych na bazie chitozanu oraz epoksydowanego oleju sojowego bądź palmowego jako plastyfikatorów, a także trzech plastyfikatorów (mieszaniny estrów na bazie glikolu propylenowego i kwasu octowego, mieszaniny estrów na bazie glikolu propylenowego, kwasu octowego i kwasu bursztynowego i mieszaniny epoksydowanych estrów na bazie glikolu propylenowego, kwasu octowego i kwasu bursztynowego).
- Charakterystyka właściwości materiałów otrzymanych na bazie alginianu sodu z zsyntetyzowanymi plastyfikatorami, tj. mieszaniną estrów na bazie glikolu propylenowego i kwasu octowego, mieszaniną estrów na bazie glikolu propylenowego, kwasu octowego i kwasu bursztynowego oraz mieszaniną



epoksydowanych estrów na bazie glikolu propylenowego, kwasu octowego i kwasu bursztynowego.

- Charakterystyka właściwości materiałów otrzymanych na bazie chitozanu oraz plastyfikatora złożonego z mieszaniny estrów glikolu propylenowego i kwasu octowego, z zastosowanie nanowłókien celulozy jako wypełniacza.

W zakresie syntezy i charakterystyki biopolimerów Kandydatka szczegółowo omówiła syntezę wybranych materiałów. W kontekście charakterystyki biopolimerów Kandydatka przeprowadziła analizy właściwości wytrzymałościowych, hydrofilowych, barierowych, antybakteryjnych, morfologii, analizy termicznej, potencjału zeta, biodegradacji, analizy jakościowej i ilościowej w tym spektroskopią w podczerwieni oraz spektroskopią magnetycznego rezonansu jądrowego, oznaczeniu liczby kwasowej, epoksydowej, jodowej i zmydlenia oraz transparentności.

Dodatkowo wyniki wszystkich badania zostały poddana analizie statystycznej ANOVA i testu wielokrotnego zakresu Tukey.

Kompozyty na bazie chitozanu i skrobi wytworzono metodą obróbki termomechanicznej jako alternatywę dla tradycyjnej metody roztworowej, z myślą o wytwarzaniu materiałów przyjaznych dla środowiska na większą skalę. Do kompozycji chitozanu i skrobi włączono różną zawartość i rodzaje ligniny i poli(alkoholu winylowego) oraz PVA, aby poprawić ich właściwości mechaniczne. Wykazano, że obecność zarówno ligniny, jak i PVA zwiększa wartości wytrzymałości na rozciąganie i wydłużenia przy zerwaniu kompozytów. Ponadto zaobserwowano, że poprzez dobór rodzaju ligniny i PVA możliwe jest dostosowanie mikrostruktury wewnętrznej próbek.

W kontekście materiałów o potencjalnym zastosowaniu w przemyśle spożywczym Kandydatka wyprodukowała serię folii wylewanych z roztworu na bazie powszechnych biodegradowalnych polisacharydów (skrobi, chitozanu i alginianu). Wybrane biopolimery modyfikowano poprzez dodatek glicerolu i utlenionej sacharozy (skrobia), glicerolu (chitozan) oraz gliceryny i chlorku wapnia (alginian), a także wykorzystywano do tworzenia mieszanek (odpowiednio skrobia/chitozan i skrobia/alginian). W celu nadania prefabrykowanym materiałom właściwości antybakteryjnych zastosowano ekstrakt z kasztanowca. Wyniki przeprowadzonych badań wykazały, że każda modyfikacja zmniejsza hydrofilowość polimerów, czyniąc je bardziej odpowiednimi do zastosowań w opakowaniach żywności. Ponadto wszystkie folie wykazywały znacznie wyższe właściwości barierowe dla tlenu i ditlenku węgla niż folie dostępne na rynku, takie jak kwas polimlekowy, a także wykazywały właściwości antybakteryjne wobec modelowych bakterii Gram-ujemnych i Gram-



dotatnich (odpowiednio *Escherichia coli* i *Staphylococcus epidermidis*), a także drożdży (*Candida albicans*).

Folie na bazie chitozanu modyfikowane syntetyzowanymi (monoocetanem glikolu propylenowego, estrami kwasów tłuszczowych i epoksydowanymi glikolu propylenowego) oraz handlowymi, ekologicznymi plastyfikatorami (epoksydowanym olejem sojowym i epoksydowanym olejem palmowym) przygotowano metodą odlewania, w celu uzyskania materiałów przyjaznych dla środowiska do zastosowań opakowaniowych. Aby ocenić przydatność alternatywnych plastyfikatorów, porównano ich właściwości z dwoma najpopularniejszymi plastyfikatorami, tj. gliceryną i sorbitolem. Strukturę chemiczną nowo syntetyzowanych plastyfikatorów sprawdzono metodą chromatografii gazowej z detektorem mas, spektroskopii w podczerwieni i ^1H NMR; i oznaczono ich wartość kwasową, epoksydową, jodową i zmydlenia. Scharakteryzowano plastyfikowane folie na bazie chitozanu pod względem właściwości hydrofilowych, barierowych, termicznych, mechanicznych, potencjału zeta i morfologii, potwierdzając ich elastyczność i jednorodność. Badania potwierdziły, że wprowadzone alternatywne plastyfikatory są skuteczniejsze od dostępnych na rynku, wykazują niższą hydrofilowość i lepsze właściwości mechaniczne w porównaniu do próbek plastyfikowanych tradycyjnymi plastyfikatorami. Co więcej, właściwości te okazały się jeszcze lepsze po starzeniu biopolimeru przez 10 miesięcy.

W kontekście materiałów z bioplastyfikatorami wprowadzonymi do kompozycji alginianu sodu zawierających ekstrakt z kasztanowca i ich wpływu na wybrane właściwości folii, w tym przede wszystkim właściwości mechanicznych i antybakteryjnych, wyprodukowano folie metodą odlewania, a alginian sodu sieciowano chlorkiem wapnia. Do porównania ich wpływu na właściwości folii wykorzystano sześć różnych plastyfikatorów, w tym trzy dostępne na rynku (glicerol, epoksydowany olej sojowy i olej palmowy) oraz trzy plastyfikatory syntetyczne będące mieszaninami plastyfikatorów pochodzenia biologicznego. Oddziaływania pomiędzy matrycą polimerową i plastyfikatorami badano za pomocą spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera. Charakterystykę morfologiczną filmów scharakteryzowano za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej. Określono także właściwości termiczne, wytrzymałość na rozciąganie, wydłużenie przy zerwaniu, właściwości hydrofilowe i barierowe otrzymanych folii. W celu potwierdzenia otrzymania aktywnych filmów poprzez zastosowanie ekstraktu z kasztanowca oraz zbadania wpływu proponowanych plastyfikatorów na działanie przeciwbakteryjne ekstraktu, otrzymane filmy poddano testom wobec kultur bakteryjnych. Wyniki końcowe wykazały, że wszystkie otrzymane folie wykazują charakter hydrofilowy i wysoką barierowość dla tlenu, ditlenku węgla i pary wodnej. Ponadto folie z alginianu sodu przygotowane na bazie ekstraktu z kasztanowca i proponowanego przez nas plastyfikatora wykazały lepsze właściwości mechaniczne



i przeciwdrobnoustrojowe niż folie otrzymane na bazie ekstraktu z kasztanowca i dostępnych w handlu plastyfikatorów.

Pogorszenie właściwości użytkowych folii na bazie polisacharydów z biegiem czasu, zwłaszcza ich hydrofilowości i właściwości mechanicznych, jest jednym z głównych problemów ograniczających ich zastosowanie w przemyśle opakowaniowym. W tym kontekście Kandydatka zaproponowała poprawę właściwości folii na bazie chitozanu poprzez zastosowanie: (1) nanocelulozy jako dodatku zmniejszającego ich hydrofilowość; (2) plastyfikatora pochodzenia biologicznego poprawiającego ich właściwości mechaniczne; oraz (3) ekstraktu z kasztanowca jako środka przeciwdrobnoustrojowego. Aby ocenić ich stabilność w czasie, badano właściwości otrzymanych folii (mechaniczne, hydrofilowe, barierowe i antybakteryjne) bezpośrednio po przygotowaniu oraz po 7, 14 i 30 dniach. Dodatkowo scharakteryzowano właściwości morfologiczne folii za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej, ich strukturę za pomocą FTIR, przezroczystość za pomocą UV-Vis i właściwości termiczne za pomocą TGA. Folie wykazywały charakter hydrofobowy (kąąt zwilżania powyżej 100°), właściwości barierowe dla tlenu i ditlenku węgla oraz silne działanie antybakteryjne wobec bakterii Gram-ujemnych (*E. coli*) i Gram-dodatnich (*S. aureus*). Ponadto zastosowanie nanonapełniaczy nie pogorszyło wydłużenia przy zerwaniu ani właściwości termicznych folii, natomiast ich dodatek zmniejszył przezroczystość. Ponadto wyniki wykazały, że największa zmiana właściwości folii nastąpiła w ciągu pierwszych 7 dni od przygotowania próbki, po czym stwierdzono stabilizację właściwości.

Konkluzja

Rozprawa doktorska Pani mgr. inż. Weroniki Janik stanowi interesujące opracowanie dotyczące nowych biodegradowalnych polimerów o potencjalnym szerokim zastosowaniu w wielu gałęziach przemysłu. Kandydatka wykazała się umiejętnością prowadzenia prac i badań interdyscyplinarnych o wysokim potencjale i poziomie naukowym, badawczym i rozwojowym.

Oceniając pozytywnie recenzowaną rozprawę stwierdzam, że spełnia ona wymogi stawiane pracom doktorskim określone w artykule 13 Ustawy o stopniach i tytułach naukowych oraz stopniach i tytułach w zakresie sztuki z dnia 14 marca 2013 r., z późniejszymi zmianami i wnoszę do Wysokiej Rady Dyscypliny Nauki Chemicznej Politechniki Śląskiej o przyjęcie rozprawy i dopuszczenie Pani mgr. inż. Weroniki Janik do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Warszawa, 22 października 2023

