

dr hab. inż. Danuta Ciechańska
ul. Białostocka 25 m.1
93-355 Łódź

Recenzja rozprawy doktorskiej

mgr inż. Niny Tarzyńskiej

pt. „Badania nad otrzymywaniem włókien alginianowych z wykorzystaniem
roztworów alginianu amonu”

Promotor: dr hab. inż. Grzegorz Szparaga

Promotor pomocniczy: dr inż. Ewelina Pabjańczyk-Wlazło

Podstawą wykonania recenzji jest uchwała Rady Dyscypliny Inżynieria Materiałowa z dn.13 grudnia 2024 r. Rozprawa doktorska została przedłożona do recenzji, zgodnie z wymogami Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o Szkolnictwie Wyższym i Nauce.

Zakres rozprawy doktorskiej

Rozprawa doktorska mgr inż. Niny Tarzyńskiej obejmuje zagadnienia związane z syntezą alginianu amonu i jego wykorzystaniem w procesie formowania włókien metodą na mokro oraz metodą elektroprzędzenia. Proces syntezy alginianu amonu prowadzono dwiema metodami a mianowicie w procesie syntezy polimeru w fazie gaz-ciało stałe oraz procesie rozpuszczania kwasu alginowego w wodnym roztworze amoniaku. Wybór tematyki rozprawy doktorskiej wpisuje się w rozwój badań poznawczych w obszarze wytwórczym biopolimerów, ich modyfikacji i praktycznego wykorzystania do formowania włókien z surowców odnawialnych, charakteryzujących się dobrymi parametrami fizyko-mechanicznymi na poziomie wymaganym do wytwarzania materiałów tekstylnych

Alginyiany to rozpowszechnione w środowisku naturalnym kopolimery polisacharydowe, składające się z reszt kwasu β -D-mannurowego i kwasu -L-gulurowego połączone ze sobą wiązaniami glikozydowymi, tworzące odpowiednio bloki M i bloki G, które mogą występować w łańcuchu w różnych proporcjach i rozmieszczeniu. Różnorodność i liczba bloków M i G determinuje właściwości łańcucha biopolimeru a co z tym jest związane również właściwości użytkowe i użytkowe alginianów. Biopolimery alginianowe mają szeroki zakres zastosowań, głównie w przemyśle spożywczym i farmaceutycznym, z powodzeniem mogą być wykorzystywane w inżynierii tkankowej i biomedycynie jak również do produkcji włókien. Ten ostatni praktyczny kierunek zastosowań alginianu stał się podstawą rozważań teoretycznych i badawczych Doktorantki. Najczęściej stosowanym biopolimerem alginianowym do produkcji włókien jest rozpuszczalny w wodzie alginian sodu przy czym wysoka wydajność procesu formowania włókien alginianowych nadal

stanowi wyzwanie badawcze w zakresie pozyskiwania wysokostężonych roztwórow przedziałniczych do formowania włókien na mokro a także w zakresie formowania struktur włóknistych do specjalnych zastosowań z wykorzystaniem technik przedzenia w polu elektrycznym.

Dobór tematyki badawczej Doktorantki wpisuje się w trendy rozwojowe związane z innowacjami procesowo-produktowymi w zakresie wytwarzania i praktycznego stosowania włókien z biopolimerów. Doktorantka w pracy przyjęła hipotezę, która zakłada możliwość wytwarzania włókien alginianowych z wysoką wydajnością przy zachowaniu odpowiednio wysokich parametrów wytrzymałościowych poprzez zastosowanie jako alternatywy dla alginianu sodu roztwórow przedziałniczych na bazie alginianu amonu. Doktorantka do realizacji celów pracy przyjęła zakres badań obejmujący optymalizację procesu syntezy alginianu amonu i formowanie włókien z wykorzystaniem otrzymanego polimeru metodą z roztworu na mokro i metodą elektroprzedzenia co podnosi walory poznawcze pracy. Przedmiotowa rozprawa doktorska może stanowić bazowy wkład w kontynuację prac badawczych Doktorantki o charakterze poznawczo-aplikacyjny w zakresie doskonalenia i skalowania procesów syntezy alginianu amonu i formowania włókien alginianowych a także badań właściwości użytkowych otrzymanych włókien.

Ocena formalno-merytoryczna rozprawy doktorskiej

Rozprawa doktorska mgr inż. Niny Tarzyńskiej posiada prawidłową, stanowiącą logiczną całość i odpowiadającą wymogom formalnym konstrukcję, zawierającą streszczenie w języku polskim i angielskim, wykaz stosowanych w pracy skrótów, część teoretyczną opartą o analizę stanu wiedzy w przedmiocie rozprawy, opis hipotezy i celów pracy badawczej, część doświadczalną obejmującą wykaz stosowanych materiałów i metod badawczych, opis wyników badań wraz z podsumowaniem uzyskanych rezultatów, bibliografię oraz spisów rysunków i tabel. Tytuł rozprawy i wprowadzenie teoretyczne w pełni korespondują z tematyką i celami badawczymi pracy. Przegląd literaturowy (315 pozycji bibliograficznych) obejmujący wiele pozycji publikowanych w renomowanych czasopismach naukowych stanowi istotne wprowadzenie i przygotowanie do planowanych badań nakreślając w zarysie podstawy teoretyczne do założeń badawczych pracy. Część doświadczalna wraz z wnioskami i analizą uzyskanych wyników stanowi 62% objętości rozprawy natomiast część teoretyczna 38%, co wskazuje na dobrze dobrane proporcje obu części rozprawy. Spis tabel i rysunków obejmuje odpowiednio 25 pozycji tabelarycznych i 42 pozycje graficzne. W części teoretycznej Doktorantka szeroko opisała stan wiedzy w zakresie metod pozyskiwania alginianów ze źródeł naturalnych, ich struktury, właściwości i możliwości aplikacyjnych, ze szczególnym uwzględnieniem ich praktycznego zastosowania jako surowca włókienniczego. Doktorantka wykazała się wiedzą z zakresu modyfikacji i technik wytwarzania włókien alginianowych oraz dokonała pogłębionej analizy porównawczej metod wytwórczych obejmujących formowanie z roztworu na mokro, elektroprzedzenie i mikroprzepływowe przedzenie.

Doktorantka za główny cel pracy obrała badania procesu wytwarzania włókien z alginianu amonu metodą formowania na mokro i metodą elektroprzędzenia z wykorzystaniem wysoko-stężonych roztworów przędzalniczych. Analiza stanu wiedzy przeprowadzona przez Doktorantkę potwierdziła zasadność założeń koncepcyjnych pracy w tym zakresie. Jednocześnie Doktorantka dla realizacji głównego celu pracy założyła realizację badań w zakresie optymalizacji procesu otrzymywania alginianu amonu przydatnego do formowania włókien z wykorzystaniem dwóch metod tj. syntezy w fazie gaz-ciało stałe i metody rozpuszczania kwasu alginowego w wodzie amoniakalnej.

Część eksperymentalna rozprawy obejmuje opis materiałów i metod stosowanych do realizacji badań. W rozdziale 'Materiały' Doktorantka przedstawiła charakterystykę stosowanych w pracy komercyjnych polimerów, w tym alginianu sodu (Protanal LF 10/60 LS firmy FMC Biopolymer. USA) i alginian amonu (firmy Wuhan Fortuna Chemical Co, Chiny) oraz odczynników chemicznych, opracowaną na podstawie kart charakterystyk producentów i danych literaturowych. Do syntezy alginianu amonu, polimeru będącego przedmiotem prac badawczych Doktorantka stosowała kwas alginowy wytwarzany w procesie syntezy z komercyjnego alginianu sodu, który poddawano działaniu wodnego roztworu kwasu solnego a następnie płukaniu do uzyskania neutralnego pH i suszeniu do formy proszku. Proces syntezy alginianu amonu prowadzono z zastosowaniem dwóch metod badawczych. Pierwsza z nich obejmuje syntezę alginianu amonu w fazie gaz-ciało stałe w ramach, której kwas alginowy umieszczany jest nad roztworem wodnym amoniaku a po reakcji próbka alginianu amonu poddawana jest procesowi usuwania nadmiaru amoniaku. Druga metoda polega na rozpuszczeniu kwasu alginowego w roztworze wodnym z dodatkiem wody amoniakalnej uzyskując alginian amonu w formie rozpuszczonej. Próbkę alginianu amonu wytworzone w ramach pracy wykorzystano w badaniach procesu formowania włókien metodą przędzenia na mokro i elektroprzędzenia. Ponadto Doktorantka rozszerzyła zakres prac badawczych dot. oceny możliwości przetwórczych alginianu amonu o badania w zakresie formowania folii i oceny ich właściwości powierzchniowych. Zastosowane metody badawcze obejmujące syntezę kwasu alginowego i alginianu amonu, ocenę możliwości wykorzystania badanych polimerów w procesach formowania włókien i folii alginianowych i ocenę struktury i właściwości wytworzonych materiałów polimerowych i roztworów przędzalniczych są adekwatne do założeń metodycznych przyjętych przez Doktorantkę do realizacji celów badawczych pracy. Doktorantka w etapie koncepcyjnym pracy badawczej wykazała się dobrą znajomością metod analitycznych stosowanych w badaniach polimerów i włókien. Zastosowała w pracy odpowiednie do zakresu badań metody instrumentalne jak: spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego (^1H NMR) do oceny składu i struktury blokowej alginianu sodu; spektroskopia w podczerwieni (FTIR-ATR) w badaniach struktury i stopnia modyfikacji alginianu amonu w oparciu o analizę widm pod względem występowania pików charakterystycznych dla grup karboksylowych i ich podstawienia grupą amonową; skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM) w badaniach struktury morfologicznej włókien alginianowych.

W badaniach stabilności polimerów i badaniach wytrzymałościowych włókien zastosowała znormalizowane metody badawcze oparte o normy PN-EN i ASTM. Zasadność zastosowanych metod została zweryfikowana pozytywnie na etapie analizy wyników badań.

Doktorantka w części 'Wyniki badań' przedstawiła opis badań własnych wraz z analizą uzyskanych wyników. Przedmiotem pracy były zagadnienia obejmujące:

- badania procesu syntezy alginianu amonu (soli amonowej kwasu alginowego) o właściwościach predystynujących do wytwarzania wysoko-stężonych roztworów przędzalniczych
- badania struktury i właściwości wytworzonych partii alginianu amonu
- badania właściwości reologicznych roztworów alginianu amonu
- badania procesu formowania włókien alginianowych z wysoką wydajnością i odpowiednich parametrach wytrzymałościowych
- badania procesu formowania włókien metodą elektroprzędzenia
- badania morfologii i sorpcji włókien z alginianu amonu

Doktorantka w pracy dokonała analizy zmian w strukturze polimeru zachodzących w procesie syntezy alginianu amonu w fazie gaz-ciało stałe w skutek podstawienia grup karboksylowych kwasu alginowego grupami amonowymi. Analiza widm FTIR ATR komercyjnego alginianu sodu i próbek doświadczalnych alginianu amonu, wykazała zmienność intensywności pików charakterystycznych dla grup karboksylowych i grup karboksylowych podstawionych grupami amonowymi ($-\text{COONH}_4$). Analiza zmian intensywności pików potwierdziła ich zależność od czasu ekspozycji kwasu alginowego na działanie amoniaku. Analiza widm FTIR ATR, badania konduktometryczne a także analiza lepkości dynamicznej roztworów alginianu amonu potwierdziły zasadność prowadzenia modyfikacji polimeru w czasie 96 godz. Analiza lepkości dynamicznej pozornej roztworów alginianu amonu, otrzymywanego metodą rozpuszczania kwasu alginowego w wodzie amoniakalnej wykazała, iż najlepsze dla założeń pracy właściwości roztworu uzyskano przy zastosowaniu w procesie modyfikacji dwukrotnego nadmiaru amoniaku do grup karboksylowych kwasu alginowego. Rezultatem analizy właściwości i struktury badanych alginianów i ich roztworów było opracowanie założeń metodycznych dla badań możliwości wytwarzania roztworów przędzalniczych o optymalnych parametrach do formowania włókien alginianowych o odpowiednio wyższej wydajności i dobrych parametrach wytrzymałościowych w porównaniu do włókien wytwarzanych z alginianu sodu.

Doktorantka dla potwierdzenia hipotezy i osiągnięcia celu badawczego przeprowadziła ciąg logicznie zaplanowanych badań, obejmujący dobór warunków formowania włókien metodą na mokro w tym składzie roztworu przędzalniczego, kąpeli koagulacyjnej i kąpeli plastyfikującej. Dokonała szczegółowej analizy właściwości i struktury wytworzonych włókien z alginianu amonu, w tym właściwości wytrzymałościowych i sorpcyjnych oraz morfologii powierzchni włókien.

Doktorantka w pracy założyła również badania możliwości wykorzystania badanych próbek alginianu amonu w procesie formowania włókien metodą elektroprzędzenia. W odróżnieniu do

metody na mokro w tym procesie uzyskuje się włókna o strukturze nanometrycznej. Doktoranta dokonała analizy statystycznej średnic włókien alginianowych i oceniła jakość ich powierzchni metodą skaningowej mikroskopii elektronowej. Uzyskane wyniki badań potwierdziły możliwość formowania włókien z roztworów w których udział alginianu jest większy niż udział polimeru pomocniczego, co stanowi alternatywę do metody opartej na roztworach z udziałem alginianu sodu.

Doktorantka w części eksperymentalnej opisała uzyskane wyniki badań wraz interpretacją opartą o doniesienia literaturowe. Oceniając aspekty poznawcze rozprawy za istotne osiągnięcia Doktorantki można uznać:

- opracowanie parametrów procesu syntezy alginianów amonu metodą gaz-ciało stałe o wysokim stopniu podstawienia grup karboksylowych grupami amonowymi i metodą rozpuszczania kwasu alginowego w wodnych roztworach amoniaku, które charakteryzowały się dobrą rozpuszczalnością i zdolnością do tworzenia roztworów przewodzących o niskiej lepkości dynamicznej nawet przy wysokim stężeniu polimeru
- wykazanie możliwości formowania włókien z wysoko-stężonych roztworów przewodzących z wydajnością ponad dwukrotnie wyższą od wydajności procesu wytwarzania włókien z alginianu sodu
- wykazanie możliwości formowania struktur nanowłóknistych z wysokostężonych roztworów alginianu amonu

Mimo dużej staranności Doktorantka w przygotowaniu rozprawy nie uniknęła elementów wymagających zwrócenia uwagi recenzenta a mianowicie:

1. W części teoretycznej rozprawy zabrakło doniesień literaturowych odnoszących się do aktualnego stanu wiedzy w zakresie badań nad procesem syntezy alginianu amonu. Analiza publikacji w tym zakresie stanowiłaby wkład do rozważań teoretycznych w obszarze będącym przedmiotem badań Doktorantki.
2. W rozdziale 3.1. Rozprawy w punkcie dot. syntezy alginianu amonu w fazie gaz-ciało stałe Doktoranta w analizie widm FTIR ATR badanych próbek alginianów amonu jako próbki referencyjne przyjęła kwas alginowy i alginian sodu. Na rysunku 21 prezentującym widma analizowanych próbek zabrakło widma kwasu alginowego.
3. W rozdziale Podsumowanie i wnioski zabrakło konkluzji związanych z oceną możliwości praktycznego wykorzystania uzyskanych wyników w kontekście dalszych planów badawczych, szczególnie pod kątem badań aplikacyjnych związanych ze skalowaniem i podnoszeniem gotowości technologicznej procesu wytwarzaniem włókien z alginianów amonu zarówno metodą na mokro jak i metodą elektroprzędzenia
4. Dla podkreślenia walorów poznawczych rozprawy byłoby korzystne przedstawienie w rozdziale Podsumowanie i wnioski informacji o efektach publikacyjnych będących wynikiem realizacji prac badawczych
5. Doktorantka w tekście nie uniknęła drobnych nieścisłości edytorskich w tym . :

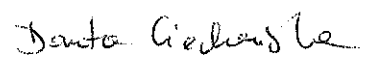
- błędy literowe
- brak ujednolicenia opisu w tabelach 21 i 22 w pozycji skład kąpiel koagulacyjnej
- brak informacji o powiększeniach dla zdjęć SEM na Rys. 31-34; 39-42
- błędny zapis na stronach 86 i 87 o treści 'Błąd! Nie można odnaleźć źródła odwołania'

Podsumowanie

Podsumowując ocenę przedmiotowej rozprawy doktorskiej stwierdzam, iż praca posiada niezbędne elementy wymagane w rozprawach doktorskich a wskazane w ocenie formalno-merytorycznej spostrzeżenia recenzenta nie wpływają na wartość merytoryczną pracy i jej poznawczy charakter. Opiniowana rozprawa posiada aspekty poznawcze poszerzające wiedzę w zakresie syntezy i praktycznego wykorzystania alginianu amonu w procesach formowania włókien alginianowych z odpowiednio wysoką wydajnością charakteryzujących się dobrą wytrzymałością mechaniczną, która determinuje ich wykorzystanie do przerobu na różnego rodzaju wyroby włókiennicze.

Doktorantka wykazała dobrą wiedzę w dziedzinie stanowiącej przedmiot rozprawy doktorskiej, precyzyjnie sformułowała hipotezę i cel badawczy i poprzez prawidłowy dobór metod badawczych zrealizowała go w całym przedmiotowym zakresie badań.

Podsumowując, uważam, że rozprawa mgr inż. Niny Tarzyńskiej spełnia wymogi stawiane rozprawom doktorskim określone w art. 187 Ustawy z dnia 20.07.2018 r. Prawo o Szkolnictwie Wyższym i Nauce i wnoszę do Rady Dyscypliny Inżynieria Materiałowa o dopuszczenie Doktorantki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.


dr hab. inż. Danuta Ciechańska