



RECENZJA

pracy doktorskiej Pani mgr inż. Kamili Witek

p.t.: „ Synteza, właściwości powierzchniowe i zastosowanie surfaktantów amfoterycznych, zawierających ugrupowanie labilne”

przygotowanej w Katedrze Inżynierii i Technologii Procesów Chemicznych

Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej

pod kierunkiem promotor pracy prof. dr hab. inż. Kazimiery A. Wilk

oraz promotora pomocniczego – dr. Łukasza Lamcha

Chemia wybranych związków organicznych o właściwościach obniżających napięcia powierzchniowe, w szczególności ta związana z surfaktantami, ich syntezą oraz oceną ich właściwości fizykochemicznych, jest bardzo dynamicznie rozwijającą się specjalnością naukową, a prowadzone badania w jej zakresie mają multi- oraz interdyscyplinarny charakter. Potrzeba stosowania surfaktantów w produktach kosmetycznych (a także coraz częściej chemii gospodarczej) akceptowanych przez konsumentów, stała się bodźcem do przygotowania niniejszej dysertacji. Należy podkreślić, że w ostatnich latach dokonano znacznego postępu w tworzeniu nowych środków powierzchniowo czynnych dla przemysłu higieny osobistej oraz w zrozumieniu fundamentalnego zachowania środków powierzchniowo czynnych w roztworze i ich interakcji ze skórą. Co ważniejsze, nastąpił stały postęp w kierunku wyboru takich surfaktantów do produktów kosmetycznych, które nie mają obiektywnego negatywnego wpływu na ludzką skórę i nie wywołują żadnych lub co najwyżej minimalne negatywne reakcje subiektywne. Dlatego też przedłożona mi do oceny praca doktorska odzwierciedla poszukiwania łagodniejszych środków powierzchniowo czynnych, ale również przedstawia aktualne informacje na temat działania surfaktantów. Hipoteza badawcza przedłożonej do recenzji rozprawy doktorskiej zakłada opracowanie metodologii wytwarzania o znaczeniu technologicznym łagodnych surfaktantów amfoterycznych zawierających trzeciorzędowy łącznik amidowy o zadanych właściwościach powierzchniowych, jak i ocenę ich przydatności w charakterze aktywnego składnika wielofunkcyjnego w nowej generacji szamponach. W szczególności podjęto się próby uwzględnienia optymalnej rozpuszczalności w wodzie,

łagodności, odporności na twardą wodę i kompatybilności z innymi składnikami formułacji kosmetycznej.

Recenzowana praca doktorska leży w zakresie badań prowadzonych przez grupę badawczą Pani prof. dr hab. inż. Kazimiery Wilk, tj. w zakresie projektowania, syntezy i charakterystyki wysokowartościowych produktów specjalistycznych typu surfaktanty biokompatybilne i racjonalne układy micelarne. Niniejszą pracę doktorską wykonano częściowo w firmie Madonis, co wyraźnie wskazuje na aplikacyjny charakter prowadzonych badań.

Oceniana dysertacja stanowi zwarte opracowanie napisane w języku polskim, podzielone na kilka części i skonstruowane w taki sposób, aby spełnić wymagane przepisy. Część pierwsza to 43. stronicowa część literaturowa, w której przedstawione zostały informacje na temat aktualnego stanu wiedzy z zakresu badanej tematyki, ponadto charakteryzowano problem badawczy, który został obrany jako nadrzędny cel badań (2 strony). Cel pracy został dodatkowo przedstawiony w formie czytelnego schematu. Następnie omówiono krótko najważniejsze zadania, czy opracowania metodyki badań – ta część zajmuje 15 stron. W dalszej części opisano wyniki badań – 50 stron. Całość spinają wnioski i w pewnej formie także przewidywania co do przyszłości badań będących przedmiotem niniejszej dysertacji (4 strony). Do tego należy dodać inne podrozdziały uzupełniające główne: bibliografię (203 pozycje) oraz wykaz dorobku naukowego Doktorantki (jedna publikacja, jeden patent, jedno zgłoszenie patentowe, jeden komunikat na konferencji oraz wykaz odbytych szkoleń, w tym bardzo cenione w środowisku ukończenia kursu “Safety Assessment of Cosmetics in the EU - Training Course” na Vrije Universiteit Brussels w 2017 roku).

W części literaturowej opisano zagadnienia związane z środkami powierzchniowo czynnymi. Przedstawiono także najważniejsze właściwości użytkowe surfaktantów amfoterycznych a także przykłady formułacji kosmetycznych zawierających środki powierzchniowo czynne. Rozdział ten zawiera wiele interesujących informacji bogato ilustrowanych, przedstawionych w uporządkowany sposób. Następnie, w sposób przejrzysty przedstawiono cel pracy wraz z zadaniami badawczymi. Z obowiązku recenzenta należy wskazać, że przy formułacji produktu kosmetycznego podano jedynie nazwy handlowe a nie chemiczne. Dopiero dalej – w tabeli 4.5.1 podano skład niektórych surowców. Nie podano także czystości stosowanych składników produktów kosmetycznych. Zabrakło także w tym miejscu opisu funkcji poszczególnych składników, które pomogłyby osobom nie związanym z chemią kosmetyków w ich rozszyfrowaniu.

Tematyka rozprawy jest niezwykle aktualna, i to w wymiarze ogólnoswiatowym, a Doktorantka wykazała się dużą umiejętnością prowadzenia złożonych i wielokierunkowych badań (także we współpracy z innymi osobami), co w efekcie pozwoliło na uzyskanie ważnych, z naukowego punktu widzenia, korelacji, a także ważnych uogólnień. W odniesieniu do

wspomnianego wcześniej planu pracy na uwagę zasługuje także przemyślane wskazanie sekwencji testów i technik, których wyniki dostarczają co najmniej kilku jakościowych parametrów badanych materiałów. Takie zestawienie działań świadczy o racjonalnym wykorzystaniu dostępnego zaplecza aparaturowego.

Do najważniejszych osiągnięć cyklu prac zaliczyć można:

1. Zaproponowanie sposobu syntezy dwóch szeregów homologicznych nowych amfoterycznych surfaktantów, w tym 2-hydroksypropanosulfonianów [3-(alkilometyloamino)-3-oksopropylo] dimetyloamoniowych (C_n DMPAS) oraz octanów [3-(alkilometyloamino)-3-oksopropylo] dimetyloamoniowych (C_n DMPAB), gdzie $n = 10, 12, 14, 16$. Dla ostatniego szeregu homologicznego obliczono wydajności dwuetapowej reakcji syntezy i przedstawiały się one następująco: pierwszy etap 89,5-98,4%, drugi – 58,2-78,5%. Do otrzymania półproduktów, jak i produktów końcowych wykorzystano proste metody w których zastosowano łagodne warunki ciśnienia i temperatury.
2. Ocenę skuteczności otrzymanych surfaktantów do obniżenia napięcia powierzchniowego w porównaniu do standardowo stosowanych komercyjnych surfaktantów.
3. Wykazanie lepszych właściwości zwilżających przez związki C_{12} DMPAS oraz C_{16} DMPAB, które mogą potencjalnie zastąpić kokoamidopropylobetainę.
4. Opracowanie, na podstawie literatury fachowej oraz receptur stosowanych w firmie Madonis, prototypów trzech formułacji typu szampon do włosów, różniących się rodzajem zastosowanego amfoterycznego związku powierzchniowo czynnego (5.5% w/w; hydroksypropanosulfonian [3-(dodecyloamino)-3-oksopropylo] dimetyloamoniowy (C_{12} DMPAS), octan [3-(dodecyloamino)-3-oksopropylo] dimetyloamoniowy (C_{12} DMPAB) lub kokoamidopropylobetaina – układ referencyjny). Ukazanie, że wprowadzenie nowych wybranych surfaktantów korzystnie wpływa na reologię formułacji kosmetycznych. W szczególności rośnie roztrwalność, lepkość, zaś pH jest optymalne dla skóry.
5. Wykazanie, że wszystkie analizowane kompozycje szamponów, zarówno te zawierające surfaktant komercyjny, jak i nowo zsyntezowane związki powierzchniowo czynne, spełniały wszystkie wymagania związane z bezpieczeństwem mikrobiologicznym i dermatologicznym.

W tym miejscu chciałabym się zapytać o pewne kwestie w celu doprecyzowania niektórych informacji zawartych w pracy:

1. Jak widzi Pani możliwość komercjalizacji wyników? Jak wiadomo w pierwszym etapie należy przygotować kartę charakterystyki nowych związków. Czy takie prace poczyniono? Jakie były wydajności syntez dla szeregu surfaktantów typu C_nDMPAS?
2. Jaką stabilnością charakteryzują się nowe surfaktanty? Czy przeprowadzano inne testy niż dwunastotygodniowe testy stabilności gotowych formułacji kosmetycznych? Ogólnie wiadomo, że mostki amidowe łatwo hydrolizują, jak zatem zachowują się te związki w roztworach wodnych? Czy przeprowadzono badania biodegradowalności nowych surfaktantów w oparciu o standard OECD 301.
3. Jaki jest koszt produkcji nowych surfaktantów w porównaniu do popularnej kokoamidopropylobetainy?
4. Czy rozpoczęto badania w kierunku oceny toksyczności nowych surfaktantów celem wprowadzenia ich na rynek? Warto byłoby rozpocząć od obliczeń teoretycznych, np. z wykorzystaniem dostępnych programów komputerowych.
5. Czy Autorka wyliczyła/wyzaczyła wartości HLB? Uważam, że jest to jeden z najważniejszych parametrów w chemii kosmetycznej i warto byłoby to zrobić w kolejnym etapie badań nowych surfaktantów.

Podsumowując ocenę rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Kamili Witek chciałabym stwierdzić, że tematyka podjętych badań jest oryginalna i cechuje ją interdyscyplinarny charakter. Recenzowana rozprawa ma charakter zarówno badań podstawowych, jak i aplikacyjnych. Analiza danych przeprowadzonych doświadczeń dostarcza nowych informacji, wskazując równocześnie na integralność metodologii nauk chemicznych i inżynierii chemicznej w zakresie realizowanych zadań badawczych. Ponadto logiczny tok narracji dysertacji sprzyjają śledzeniu poszczególnych wątków opisywanych przez Autorkę. Pani mgr inż. Kamila Witek napisała pracę w bardzo dobrym stylu, jednakże nie uniknęła błędów (przykładowo brak objaśnienia skrótu GBS na rys. 2.3.2.a, brak stosowania poprawnych oznaczeń związanych z % wag. (lub w/w), w niektórych miejscach zabrakło mi także błędów pomiarowych na rysunkach, czy aktualnych odnośników do norm, np. PN-EN ISO 21149:2009 została zastąpiona w 2017 roku przez PN-EN ISO 21149:2017-07. Często także, w przypadku szamponów opartych na surfaktantach zaw. grupę alkilową dodecylową stosowano nazwę grupy tetradecylowej.

Pragnę też zaznaczyć, że komentowane kwestie i prośby o ich wyjaśnienie nie rzutują na moją jednoznacznie pozytywną i wysoką ocenę rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Kamili Witek, mogą natomiast stać się elementami dyskusji naukowej. Recenzowana rozprawa reprezentuje bardzo dobry poziom naukowy.



Uznając walory merytoryczne ocenianej rozprawy, jako spełniające formalne i zwyczajowe wymagania stawiane dysertacjom doktorskim stwierdzam, że w moim przekonaniu niniejsza rozprawa spełnia warunki ujęte w art. 13 pkt.1 ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym z 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. z 2017 r. poz. 1789), jak również stosowne zapisy ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. (Dz. U. z 2018r. poz. 1668).

Wnoszę zatem do Wysokiej Rady Dyscypliny Inżynieria Chemiczna Politechniki Wrocławskiej o dopuszczenie Pani mgr inż. Kamili Witek, do dalszych etapów postępowania w przewodzie doktorskim.

Prof. dr hab. Izabela Nowak