



Lublin, dnia 27.02.2023 r.

RECENZJA

Rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Kamili Witek

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

Podstawą recenzji rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Kamili Witek było pismo Pani prof. dr hab. inż. Grażyny Gryglewicz, Przewodniczącej Rady Dyscypliny Naukowej Inżynieria Chemiczna, Politechniki Wrocławskiej z dnia 4.01.2023 r. z prośbą o opracowanie recenzji pracy doktorskiej.

Przedstawiona do recenzji praca doktorska Pani mgr inż. Kamili Witek została wykonywana w Katedrze Inżynierii i Technologii Procesów Chemicznych na Politechnice Wrocławskiej i w firmie Madonis pod kierunkiem Pani Prof. dr hab. inż. Kazimierzy A. Wilk. Promotorem pomocniczym rozprawy był Pan dr inż. Łukasz Lamch. Recenzowana rozprawa dotyczy syntezy i opisu właściwości powierzchniowych surfaktantów amfoterycznych, a także określenia ich wpływu na wybrane właściwości aplikacyjne kompozycji myjących. Tematyka recenzowanej rozprawy wchodzi w istotny obszar strategii projektowania nowych struktur surfaktantów opierających się na dążeniu do otrzymania związków o zamierzonych właściwościach fizykochemicznych oraz o zadanych specyficznych cechach użytkowych i leży w zakresie badań prowadzonych przez grupę badawczą Promotora. Należy podkreślić, że wytwarzanie nowych surfaktantów wielofunkcyjnych np. „szytych na miarę” czy surfaktantów specjalistycznych oraz potrzeba zrozumienia zależności pomiędzy ich budową a właściwościami, jest przedmiotem dynamicznie rozwijających się badań w zakresie nie tylko nauk chemicznych, ale także inżynierijno-technicznych czy inżynierii materiałowej. Dodatkowo ze względów środowiskowych wzrasta zainteresowanie produktami zawierającymi w swojej strukturze wiązanie labilne, które może pękać w kontrolowany sposób. Rozszczepienie tego wiązania powoduje oddzielenie części polarnej i hydrofobowej, a w konsekwencji zmianę aktywności powierzchniowej, co określane jest jako pierwotna degradacja związku powierzchniowo czynnego mająca istotne znaczenie w ochronie środowiska.



Przedstawiona rozprawa jest opracowaniem liczącym 127 stron, a jej tytuł został sformułowany poprawnie i odpowiada przedstawionym wynikom badań. Praca napisana jest w języku polskim i podzielona na rozdziały: Wprowadzenie, Część teoretyczna, Założenia i cel pracy, Część Doświadczalna, Wyniki i Dyskusja, Wnioski, Literatura oraz Dorobek Naukowy. Doktorantka we wprowadzeniu uzasadniła celowość podjętej tematyki badawczej tzn. konieczności opracowania metodologii wytwarzania łagodnych surfaktantów amfoterycznych o zadanych właściwościach powierzchniowych, jak i oceny ich przydatności w charakterze aktywnego składnika wielofunkcyjnego w nowej generacji szamponach. Część teoretyczna rozprawy została dobrze zaplanowana i jest przedstawiona w sposób czytelny i przejrzysty. Zawiera podrozdziały dotyczące struktury i właściwości surfaktantów amfoterycznych, a także ich zastosowań w formulacjach chemii kosmetycznej.

Kolejny rozdział zatytułowany „Założenia i cel pracy” to bardzo dobrze sprecyzowane i przedstawione kolejne szczegółowe cele pracy: 1) Zaprojektowanie struktur nowych grup surfaktantów amfoterycznych typu alkilamidobetain o zmiennej długości łańcucha alkilowego, 2) Ocena zachowania agregacyjnego i adsorpcyjnego surfaktantów na granicach fazowych i w fazie objętościowej; 3) Opracowanie na podstawie receptur stosowanych w firmie Madonis prototypów trzech formułacji typu szampon do włosów, różniących się rodzajem zastosowanego amfoterycznego związku powierzchniowo czynnego, 4) Sporządzenie opracowanych receptur oraz określenie ich właściwości fizykochemicznych i użytkowych. Ideowy schemat przedstawiający etapy realizacji celu (str. 50) jest bardzo dobrą formą skróconego opisu i stanowi idealny abstrakt graficzny recenzowanej pracy.

W czwartym rozdziale dysertacji zatytułowanym „Część Doświadczalna” Doktorantka przedstawiła zastosowane odczynniki i materiały pomocnicze oraz ogóle procedury syntezy surfaktantów tj. octanów [3-(alkilometyloamino) -3- oksopropylo] dimetyloamoniowych (CnDMPAB) oraz 2-hydroksypropanosulfonianów [3- (alkilometyloamino) -3-oksopropylo] dimetyloamoniowych (CnDMPAS). Część ta zawiera także opis przygotowania modelowej formułacji typu szampon oraz szeroką gamę zastosowanych metod badawczych i analitycznych.



Najważniejszy moim zdaniem rozdział V, czyli Wyniki i Dyskusja, to bardzo dobrze zrealizowana i przedstawiona analiza kolejnych wyników badań, chronologicznie i ściśle związana z przedstawionymi celami pracy. Autorka szczegółowo przedstawiła przeprowadzone syntezy, dokonała oceny właściwości adsorpcyjnych, agregacyjnych i zwilżających otrzymanych związków, a także właściwości użytkowych modelowej formułacji typu szampon zawierającej te związki. Przykładowo w rozdziale 5.4 Doktorantka przedstawiała szczegółową ocenę stabilności oraz aktywności mikrobiologicznej i dermatologicznej.

Na zakończenie rozprawy Doktorantka zamieściła Wnioski, Literaturę (203 pozycje), a także rozdział VIII, czyli Dorobek Naukowy. Z rozdziału tego wynika, że Doktorantka jest współautorką publikacji naukowej w renomowanym czasopiśmie o światowym obiegu (J. Colloid Interface Sci.), którego profil jest ściśle związany z tematyką rozprawy, a także patentu i zgłoszenia patentowego. Dodatkowo Doktorantka brała udział we wdrożeniach firmy Madonis sp. z o.o. i szkoleniach uzupełniających, co potwierdza doskonały mariaż badań naukowych i działań przemysłowych.

Podsumowując mogę stwierdzić, że przedstawiona do oceny rozprawa doktorska została dobrze zaplanowana i przedstawiona w sposób logiczny i zrozumiały dla czytelnika, a przedstawione podrozdziały stanowią zamkniętą i wzajemnie uzupełniającą się całość. Przedstawiony przez Panią mgr inż. Kamilę Witek materiał doświadczalny i dyskusja otrzymanych wyników wnosi znaczący element nowości naukowej, a przeprowadzone badania odznaczają się oryginalnością i mają duży potencjał praktyczny. Postawione cele pracy zostały poprawnie i w pełni zrealizowane. Recenzowana rozprawa doktorska to doskonały przykład, jak w dobie intensywnych zmian technologicznych powinna wyglądać zrównoważona współpraca środowiska naukowego i przemysłu, a także przypomnienie, że każdy naukowiec powinien dążyć do praktycznego aspektu jego badań w imię hasła „od pomysłu do przemysłu”. Tylko silna współpraca środowiska naukowego i przemysłu sprzyja polepszeniu jakości życia, wspiera przedsiębiorczość i wzmacnia wizerunek danego ośrodka naukowego i regionu, a innowacyjne produkty oparte na solidnym fundamencie naukowym są istotnym ogniwem wzrostu gospodarczego.

Do najważniejszych osiągnięć recenzowanej pracy doktorskiej Pani mgr inż. Kamili Witek zaliczam przede wszystkim:



1. Zaprojektowanie struktur nowych grup surfaktantów amfoterycznych typu alkiloamidobetain o zmiennej długości łańcucha alkilowego ($n = 10, 12, 14, 16$), zawierających III-rzędowe ugrupowanie amidowe, opracowanie metod ich syntezy i oczyszczania oraz określenie ich właściwości adsorpcyjnych, agregacyjnych i zwilżających.
2. Opracowanie różniących się rodzajem zastosowanego amfoterycznego związku powierzchniowo czynnego prototypów trzech formułacji typu szampon do włosów,
3. Sporządzenie opracowanych receptur oraz określenie ich właściwości fizykochemicznych i użytkowych, a także określenie bezpieczeństwa mikrobiologicznego oraz dermatologicznego.

Pomimo ogólnej wysokiej oceny rozprawy w jej treści można się doszukać elementów budzących pewne wątpliwości lub niedosyt informacji, czy też pewnych niedociągnięć edycyjnych. Oczekuję, że podczas publicznej obrony pracy Autorka podejmie dyskusję na temat poniżej przedstawionych uwag:

1. Na stronie 51 Autorka prezentuje „Surowce do sporządzenia formułacji typu szamponu do mycia włosów”, następnie na str. 55 i 56 widnieje opis „Przygotowanie modelowej formułacji typu szampon do mycia włosów”, w którym pojawiają się inne nazwy użytych surowców, nie umieszczone w spisie na stronie 51. Podobnie w spisie na stronie 51 brakuje surowców ze str. 59. Dodatkowo na str. 94 umieszczona jest „Tabela 5.4.1 Skład formułacji typu szampon zawierająca surfaktanty CnDMPAS i CnDMPAB oraz kompozycji referencyjnej (z betainą kokosową)”. Czego dotyczy kolumna 3 w tej Tabeli? Czy wszystkie przedstawione w tej Tabeli surowce są takie same jak te na str. 51? W mojej opinii Tabela 5.4.1. powinna znajdować się na stronie 51 i zawierać zarówno nazwy handlowe, jak i chemiczne przynajmniej głównego składnika. Dodatkowo Doktorantka powinna posługiwać się polskim nazewnictwem chemicznym i krótko wyjaśnić co kryje się np. pod nazwą Ekstrakt/Extract (Tabela 5.4.1).



2. Na str. 80 i 84 przedstawione są Tabele 5.2.2 i 5.2.3 a w nich „Parametry adsorpcji i micelizacji” odpowiednio CnDMPAB i CnDMPAS w 22 °C. Moja uwaga dotyczy wartości ΔG_{mic}^0 i ΔG_{ads}^0 . Z lektury doktoratu wynikałoby, że do obliczeń Autorka zastosowała odpowiednio równania 18 i 17 (str. 74). Z przeprowadzonych przeze mnie obliczeń wynika, że przedstawione w Tabeli wartości ΔG_{mic}^0 są wyznaczone bez uwzględnienia ω , co jest często spotykane w literaturze. Dodatkowo wartości ΔG_{mic}^0 są dodatnie. Podobnie wartości ΔG_{ads}^0 są dodatnie - w rów. 17 widnieje „-”, pC_{20} jest dodatnie, zarówno w Tabelach, jak i na rysunku 5.2.6 i 5.2.8. Autorka prawdopodobnie nie umieściła minusa w nagłówku tabel lub nie zaznaczyła, że w przypadku ΔG_{mic}^0 i ΔG_{ads}^0 są to wartości bezwzględne.
3. Na str. 40 Autorka pisze: „Gdy stężenie związku powierzchniowo czynnego przekracza CMC, do typowych struktur micelarnych zostają włączone związki hydrofobowe...” Co Autorka ma na myśli pisząc „włączone”?
4. Str. 40 - „Eteryeczność statyczna to gromadzenie ładunków dodatnich i ujemnych na powierzchni materiałów [66]”. Czy nie powinno być napisane elektryczność statyczna?
5. Str. 42 - Autorka pisze: „Jednakże niejonowe środki powierzchniowo czynne (które mają niski CMC) generalnie gorzej pienią się, ponieważ mają trudności z bocznym upakowaniem na granicy faz powietrze/woda”. Co Autorka rozumie przez boczne upakowanie?
6. Str. 58 - Autorka pisze: „Płytkę używaną do pomiaru kąta zwilżania wycięto z dobrej jakości strony szkła” – Co Autorka rozumie przez „dobrej jakości strony”?

Niestety Doktorantka nie uniknęła pewnych niedociągnięć związanych z poprawną edycją tekstu. Są to min.: niejednorodność w zapisie skrótów/symboli takich wielkości jak CMC (str. 74 i 75), nadmiarowe stężenie powierzchniowe (str. 73 i 80) czy minimalnych wartości napięcia; powierzchniowego (str. 83 i 87); błędny zapis grup funkcyjnych (str. 8); niejednorodność w określeniu granic faz (Rys. 2.3.2 i 2.4.1); błąd w symbolach w rów. 8 i 9; str. 112 - „Następnie produkt zostaje sklasyfikowany zgodnie ze skalą przedstawioną w tabeli nr 4.” - brak tabeli 4.; określenie „kwaternizacja” (str. 19, 22, 23) nie jest powszechnie stosowane w chemii organicznej; str. 89 - „kąta wstępujący będzie zawsze większy od kąta cofającego. Efekt ten określany jest mianem histerezy

kąta zwilżania” str. 90, Tabela 5.3.1 - odwrotnie, prawdopodobnie zamienione kolumny; str. 45: ”Najczęściej wykorzystywana w formulacjach kosmetycznych jest guma ksantanowa, która ma za zadanie zawieszenia stałych cząsteczek” – cząstek; str. 98: „...w wyniku czego mamy wzrost odległości między nimi $y' > y$, i mamy wzrost wolnej przestrzeni międzyziarnowej. Przedstawione jest to na rysunku 5.4.2.c” – na rysunku nie ma y' ; błędny podpis rysunku 5.3.1.

Podsumowując uważam, że wymienione uwagi nie zmniejszają wartości i istoty prezentowanych wyników oraz mojej pozytywnej oceny pracy. Rozprawa doktorska Pani mgr inż. Kamili Witek jest dziełem o istotnych walorach zarówno poznawczych, jak i aplikacyjnych. Z materiału zawartego w rozprawie wynika, że prace prowadzone były konsekwentnie i obejmowały wiele etapów. Cel pracy został osiągnięty, a praca posiada elementy nowości.

Wniosek końcowy

Stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr inż. Kamili Witek zatytułowana „Synteza, właściwości powierzchniowe i zastosowanie surfaktantów amfoterycznych, zawierających ugrupowanie labilne” spełnia warunki określone w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2021 r., poz. 478 z późn. zm.) i wnoszę do Rady Dyscypliny Naukowej Inżynieria Chemiczna Politechniki Wrocławskiej o dopuszczenie Kandydatki do dalszych etapów przewodu doktorskiego celem uzyskania stopnia naukowego doktora w dziedzinie nauk inżynieryjno-technicznych, w dyscyplinie inżynieria chemiczna. Jednocześnie biorąc pod uwagę istotne poznawcze i praktyczne znaczenie otrzymanych wyników składam do Rady Dyscypliny Naukowej Inżynieria Chemiczna Politechniki Wrocławskiej wniosek o wyróżnienie rozprawy doktorskiej mgr inż. Kamili Witek.

Katarzyna Szymczyk