

dr hab. inż. Janusz Fabia, prof. nadzw. UBB  
Katedra Inżynierii Materiałowej  
Wydział Inżynierii Materiałów, Budownictwa i Środowiska  
Uniwersytet Bielsko-Bialski

Bielsko-Biała, 29.04.AD2024

**Recenzja**  
**Pracy doktorskiej Pani mgr inż. Anety Kopańskiej**  
**„Funkcjonalizacja powierzchni materiałów włókienniczych**  
**supramolekularnymi polimerami i kopolimerami o różnej topologii**  
**na bazie polilaktydu do zastosowań biomedycznych”**

Praca została wykonana  
na Wydziale Technologii Materiałowych i Wzornictwa Tekstyliów Politechniki Łódzkiej  
Promotorzy pracy: Pan dr hab. inż. Zbigniew Draczyński, prof. PŁ,  
Pan dr hab. inż. Marek Brzeziński

**Podstawa opracowania oceny**

Recenzję przedstawionej rozprawy doktorskiej opracowano na podstawie Uchwały nr 4/2/IIK/2024 Rady do spraw Stopni Naukowych Politechniki Łódzkiej w dyscyplinach inżynieria mechaniczna, inżynieria materiałowa z dnia 9 lutego 2024 r.

**Cel i zakres badań objętych rozprawą**

Celem badań było opracowanie nowych materiałów tekstylnych do zastosowań biomedycznych.

Dla osiągnięcia wskazanego celu Doktorantka zaplanowała adekwatny zakres badań, które w pierwszym etapie prac skupiły się na modyfikacji właściwości powierzchniowych podłoży tekstyliów z włókien celulozowych, przy użyciu metod o jak najmniejszym negatywnym wpływie na środowisko, a następnie ich funkcjonalizacji materiałami biodegradowalnymi złożonymi z polimerów i kopolimerów o różnych topologiach, zawierających polilaktyd (PLA). Dzięki modyfikacji grubości warstwy PLA na podłożu lub jej usieciowaniu poprzez stereokompleksację, uzyskano możliwość kontroli kinetyki uwalniania substancji bioaktywnych w środowisku aktywnym biologicznie.

**Charakterystyka i uwagi dotyczące poszczególnych części recenzowanej pracy**

Rozprawa składa się z części teoretycznej i doświadczalnej, choć podział ten nie został przez Autorkę formalnie zaznaczony. Opracowanie obejmuje łącznie 115 stron maszynopisu,

w tym: wykaz cytowanej literatury (265 pozycji), streszczenia w języku polskim i angielskim oraz zestawienia zamieszczonych w tekście rozprawy rysunków (17) i tabel (17).

### *Wstęp*

Rozdział, który Doktorantka rozpoczyna od wprowadzenia czytelnika w tematykę celulozowych materiałów opatrunkowych, ukazując jednocześnie sensowność zastosowania biodegradowalnego i biokompatybilnego polilaktydu (PLA), jako polimeru stanowiącego potencjalny modyfikator celulozowego podłoża klasycznych opatrunków.

W oddzielnym podrozdziale mgr Kopańska prezentuje hipotezę badawczą swojej pracy doktorskiej, zakładającą możliwość wytworzenia nowego materiału tekstylnego do zastosowań biomedycznych w postaci układu hybrydowego, w którym biodegradowalny polilaktyd i jego kopolimery o różnej topologii, będzie osadzony w sposób trwały na podłożu z konwencjonalnego materiału tekstylnego z włókien celulozowych. Praca ma wykazać, że funkcjonalność warstwy polilaktydowej przyłączonej do materiału celulozowego jest taka sama, jak w przypadku układu wyłącznie polilaktydowego, a utworzony kompozyt potencjalnie znajdzie zastosowanie w medycynie regeneracyjnej. Tak skonstruowana teza, moim zdaniem, od razu (w pierwszej części sformułowania) określa cel podjętych badań – wytworzenie nowego materiału tekstylnego do zastosowań biomedycznych.

W kolejnym podrozdziale Autorka przedstawia zakres zaplanowanych badań, do czego odniosłem się już na wstępie recenzji.

Ostatni podrozdział *Wstępu* zatytułowany *Układ Pracy*, w identycznej formie ponownie przywołany w *Streszczeniu*, został poświęcony prezentacji zawartości rozprawy.

### *Przegląd literatury*

Studium literaturowe recenzowanej rozprawy zamieszczono w rozdziale drugim. Zakres zagadnień, które porusza Autorka jest adekwatny do badań eksperymentalnych podjętych w pracy.

Kolejne podrozdziały zostały poświęcone, odpowiednio: strukturze i właściwościom celulozy, celulozie bakteryjnej, tradycyjnym opatrunkom z naturalnych materiałów celulozowych oraz opatrunkom otrzymywanym z pochodnych celulozy.

W osobnym podrozdziale Doktorantka przedstawiła sugestywnie dobrane informacje dotyczące właściwości polilaktydu i jego kopolimerów oraz możliwości różnorodnych modyfikacji, głównie w kontekście przydatności (również w postaci nanowłókien) do zastosowań medycznych.

Ostatni podrozdział dotyczy badań systemów polilaktydowo-celulozowych w zastosowaniu do wytwarzania opatrunków. Autorka omówiła kolejno zagadnienia dotyczące: modyfikacji powierzchni włókien celulozowych, produktów polilaktydowych w postaci nanowłókien, pianek i folii oraz kompatybilizacji materiałów celulozowych z polimerowym komponentem hydrofobowym (potencjalnie PLA) przy tworzeniu kompozytów użytecznych w medycynie regeneracyjnej.

Studium literaturowe mgr Kopańska zamyka podrozdziałem *Podsumowanie*, w którym raz jeszcze wskazuje sensowność podjęcia badań objętych rozprawą w kontekście aktualnych potrzeb i rosnących oczekiwań w zakresie leczenia ran.

W mojej ocenie, studium literaturowe sporządzone jest poprawnie. Redakcja tej części rozprawy jest spójna i logiczna.

W tekście przeglądu literaturowego występują jednakże sformułowania, które mogą budzić pewne kontrowersje, bądź też wątpliwości, o wyjaśnienie których chciałem Doktorantkę poprosić:

1. Na str. 9 w 1 l. od góry, znajdujemy zdanie: „Celuloza, polisacharyd o wzorze sumarycznym  $(C_6H_{10}O_5)_n$ , jest polimerem o dużej strukturze cząsteczkowej, powstałym w wyniku naturalnej polikondensacji.” Autorce z pewnością chodzi tutaj o względnie wysoki stopień polimeryzacji, warunkujący odpowiednio dużą wartość średniej masy cząsteczkowej i raczej tak, moim zdaniem, należałoby tą myśl zwerbalizować.
2. W kolejnym akapicie na tej samej stronie, Doktorantka pisze: „Aby opisać właściwości polimeru celulozowego, należy określić takie cechy, jak:
  - średni stopień polimeryzacji;
  - średni stopień krystaliczności;
  - budowa ogniwa elementarnego w fazie krystalicznej.”

Rozumiem, że chodzi tutaj o właściwości rozumiane bardzo „szeroko”. Dwa pierwsze wyróżniki wydają się być jasne i odnoszą się odpowiednio do: struktury chemicznej – cząsteczkowej celulozy (stopień polimeryzacji) oraz jej budowy fizycznej – na poziomie nadcząsteczkowym/supramolekularnym (stopień krystaliczności). Recenzent chciałby jednak w tym miejscu zapytać: jakie właściwości celulozy Autorka ma na myśli w przypadku trzeciego wyróżnika i co rozumie przez określenie: „budowa ogniwa elementarnego w fazie krystalicznej”?

3. W ostatnim akapicie na str. 9, czytamy: „Komórka elementarna kryształu to najmniejsza jednostka sieci krystalicznej, której można użyć metaforycznie do zbudowania kryształu [...]”. Stwierdzenie to nie jest merytorycznie błędne, jednakże w kontekście mojego wieloletniego doświadczenia w badaniach strukturalnych materiałów polimerowych, proponowałbym użyć tutaj sformułowania: „Komórka elementarna to najmniejsza jednostka sieci krystalicznej, której można użyć metaforycznie do zbudowania krystalitu [...]”.
4. Na str. 11 w 5 l. od góry, mgr Kopańska pisze: „Autorzy omawiają także właściwości mechaniczne CB oraz jej moduł Younga i wytrzymałość na rozciąganie [...]”. Redakcja powyższego zdania, zdaniem recenzenta, wydaje się być niefortunna i sugeruje, że moduł Younga i wytrzymałość na rozciąganie nie należą do właściwości mechanicznych...
5. W 6 l. od dołu, na tej samej stronie, znajdujemy stwierdzenie: „Warto również wspomnieć, że nie tylko sposób uprawy wpływa na właściwości CB, ale także modyfikacje mechaniczne [47].” Wobec powyższego chciałem zapytać: jakie modyfikacje mechaniczne miała tutaj Doktorantka na myśli?
6. W pierwszym akapicie na str. 25, pojawia się wypowiedź: „W wyniku połączonych procesów merceryzacji i kationizacji następuje eteryfikacja celulozy II i znacznie zwiększa się adsorpcja wody [...]”. Ponieważ adsorpcja zachodzi na powierzchni,

- a merceryzacja i kationizacja dotyczą modyfikacji celulozy w objętości fazy, myślę, że należałoby w tym miejscu użyć określenia sorpcja.
7. W drugim akapicie na str.28, Autorka zalicza merceryzację do fizycznych metod modyfikacji, z czym recenzent się nie zgadza, gdyż jest to proces polegający na poddaniu masy celulozowej, włókien, bądź wyrobu, działaniu (stężonego) ługu sodowego, czyli reakcji chemicznej wiążącej się m.in. z powstaniem związku zwanego alkaliceleulozą.
  8. W *Podsumowaniu*, w 10 l. od dołu na str. 39, mgr Kopańska umieszcza stwierdzenie: „Ponadto jej [celulozy – przyp. rec.] wszechstronność zwiększona jest przez możliwość produkcji celulozy bakteryjnej, niezależnie od uprawy bawełny i innych roślin, które mogą obciążać środowisko naturalne”. Absolutnie nie chciałbym w tym miejscu dyskredytować znaczenia celulozy bakteryjnej, zwłaszcza w kontekście jej bardzo interesujących i obiecujących zarazem właściwości, ale jednocześnie nie przesadzałbym ze wskazywaniem jej potencjalnego wpływu na zmniejszenie obciążenia środowiska spowodowanego uprawą bawełny...
  9. W ostatnim akapicie *Podsumowania* Doktorantka pisze: „Powstaje pytanie, czy istnieją przesłanki do łączenia polilaktydu i celulozy w jednym produkcie do celów medycznych”. Rozumiem, że to pytanie czytelnik mógłby postawić na wstępie lektury rozprawy, ale już po przeczytaniu studium literaturowego nie powinien mieć co do tego żadnych wątpliwości. Moim zdaniem, Autorka powinna raczej w tym miejscu wskazać obszar dotąd „niezagospodarowany” dla wspólnego zastosowania PLA i celulozy do celów medycznych, który zdeterminował kierunek badań podjętych w pracy, wskazując przy tym sensowność, celowość i perspektywy zaproponowanego podejścia.

#### *Część doświadczalna*

Część eksperymentalna rozprawy obejmuje rozdziały od 3 do 6. Przy czym ostatni z wymienionych, zatytułowany: *Dyskusja końcowa*, w rzeczywistości nie jest dyskusją, a stanowi ostateczne podsumowanie – rekapitulację wniosku zawartego w rozdziałach: 3, 4 i 5. Rozdziały te poświęcone są kolejno: materiałom celulozowo-polilaktydowym wytworzonym w toku badań objętych rozprawą – jako baza „konstruowanych” opatrunków hybrydowych, polimerowej warstwie aktywnej z osadzonym w niej lekiem oraz testom dotyczącym cytotoksyczności, biokompatybilności oraz działania przeciwzapalnego wytworzonych systemów opatrunkowych, prowadzonych w warunkach *in vitro*.

Dyskutowane trzy rozdziały pracy zbudowane są w zasadzie analogicznie, zawierając w poszczególnych przypadkach: adekwatny opis metodyki badań, z uwzględnieniem charakterystyki użytych materiałów, procedur preparatyki oraz zastosowanych technik analitycznych wraz z określeniem danych dotyczących aparatury i parametrów pomiarowych. W dalszej kolejności, w każdym z ww. rozdziałów, Doktorantka prezentuje uzyskane wyniki badań i prowadzi ich mniej lub bardziej rozbudowaną dyskusję, zwieńczoną podrozdziałem *Podsumowania*.

Generalnie, redakcja rozdziałów poświęconych prezentacji wyników badań eksperymentalnych, zaproponowana przez mgr Kopańską, uzyskała akceptację recenzenta. Pewne uwagi szczegółowe, które zrodziły się podczas lektury tej części rozprawy, zawarłem w poniższym wykazie, z prośbą o adekwatny komentarz (wyjaśnienia) Doktorantki.

1. W podrozdziale *Obróbka wstępna tkaniny bawełnianej* Autorka rozważa wpływ merceryzacji bawełny na dostępność grup wodorotlenowych na powierzchni tkaniny, poprzez wykonanie testowego barwienia próbek barwnikiem reaktywnym Kayacelon React Blue CN-MG. Wyniki zamieszczono w tab. 8 i na rys. 6, na str. 49 rozprawy. We wnioskowaniu mgr Kopańska pisze: „Z upływem czasu różnica w stosunku do niemerceryzowanej próbki zwiększa się, by osiągnąć maksimum po 20 minutach [...]”. Zdaniem recenzenta, na podstawie zaprezentowanych wyników można sformułować zasadniczo odmienny wniosek: intensywność zabarwienia w funkcji czasu merceryzacji, w przedziale od 5 do 20 minut, nie wykazuje wyraźnej tendencji zmian, a jeżeli nawet weźmie się pod uwagę występujące nieznaczne różnice wartości Delta E, to lokalne maksimum badanej zależności obserwujemy dla próbki modyfikowanej pod naprężeniem – już po 10 minutach, a dla próbki merceryzowanej bez naprężenia – nawet po 5, poza tym brak komentarza odnośnie dość „dziwnych” fluktuacji tejże wartości Delta E dla czasów merceryzacji w przedziale od 1 do 5 minut, w przypadku próbki bez naprężenia, istotnej moim zdaniem, zwłaszcza z punktu widzenia próbek merceryzowanych w czasie 3 minut, wykorzystywanych w badaniach prezentowanych w dalszej części pracy.
2. Na rys. 7, str. 50, Doktorantka prezentuje widma FTIR, zarejestrowane odpowiednio dla bawełny: „surowej”, merceryzowanej i bielonej. W komentarzu (akapit bezpośrednio nad rys. 7) czytamy: „Widoczne jest charakterystyczne spłaszczenie piku na  $1110\text{ cm}^{-1}$  oraz pojawienie się piku na  $894\text{ cm}^{-1}$ . To odpowiada zmianom spowodowanym merceryzacją”. Autorka nie wyjaśnia (nie precyzuje) o jakie zmiany jej chodzi, poza tym chciałem w tym miejscu podnieść jeszcze dodatkową kwestię: widmo po procesie merceryzacji faktycznie różni się od widma dla włókien bawełny „surowej”, natomiast widmo zarejestrowane dla włókien po procesie bielenia jest doń bliźniaczo podobne. Na podstawie schematu przedstawionego na rys. 2, str. 42, należy sądzić, że obróbka bielenia była następczą względem merceryzacji. Czy zatem, zmiany powstałe w wyniku merceryzacji uległy odwróceniu po procesie bielenia?
3. Komentując wyniki polimeryzacji PLA w roztworze, na podstawie widm FTIR (rys. 8, str. 53), Autorka słusznie zauważa brak zmian świadczących o pojawieniu się PLA na powierzchni włókien bawełny. Dla kontrastu (oraz na użytek dalszego wnioskowania) prezentuje zestawienie mikrofotografii SEM stwierdzając: „[...] na zdjęciach SEM są zauważalne niewielkie zmiany na powierzchni włókien, aczkolwiek są niewielkie i występują lokalnie [...]”. Czy zatem, nie było wskazane, by zamiast dwóch mikrofotografii SEM próbki z hipotetycznymi śladami PLA, wykonanymi przy różnych powiększeniach, zestawić zdjęcia dla próbek: z naniesionym PLA oraz „surowej”, by czytelnik mógł sam skonfrontować zmiany w obrazie mikroskopowym powierzchni włókien?

4. Na podstawie wyników zamieszczonych w tab. 10 na str. 58 mgr Kopańska rozważa zależność wielkości masy cząsteczkowej PLA od zastosowanych warunków (metody) polimeryzacji. Czy w dyskutowanej tabeli przypadkowo nie zamieniono tytułów kolumn nr 3 i 4?
5. W tab. 11 na str. 59, tab. 14 na str. 67 oraz tab. 17 na str. 73, w drugim wierszu, pojawia się, myślę – zupełnie niezamierzenie, opis zastosowanej obróbki wstępnej bawełny w języku angielskim...
6. Moim zdaniem, warto byłoby rozważyć sugestię, czy zawartość dwóch pierwszych podrozdziałów rozdziału 4, zatytułowanych odpowiednio: *Charakterystyka Ibuprofenu* oraz *Polimery przeznaczone do przenoszenia leku*, za wyjątkiem ich ostatnich akapitów, nie przemawia za tym, by znalazły się one w rozdziale 2, stanowiącym w istocie przegląd literaturowy rozprawy.
7. Listę podniesionych kwestii szczegółowych zamyka (subiektywna – rzecz jasna) uwaga dotycząca niewystarczającej czytelności rysunków stanowiących zestawienia widm, odpowiednio: rys. 7 na str. 50, rys. 8 na str. 53 oraz rys. 9 na str. 54. W pracy są pokazane widma IR, których opisy są jak najbardziej wystarczająco czytelne – przykładowo: rys. 12 na str. 56.

### **Uwagi ogólne**

1. Język rozprawy jest poprawny i komunikatywny. Zauważone w tekście niedociągnięcia edycyjne (np. poprawna pisownia wzorów chemicznych) i drobne błędy (głównie interpunkcyjne), występują sporadycznie i nie wymagają dodatkowego komentarza.
2. Tekst rozprawy podzielony jest na rozdziały i podrozdziały, przy czym te ostatnie nie zostały ponumerowane. Są wyróżnione jedynie rodzajem czcionki, co wydaje się recenzentowi zdecydowanie zbyt mało czytelne (przejrzyste) pod kątem wyrażenia hierarchii struktury tekstu i utrudnia jego analizę.
3. Opisy osi na wykresach i diagramach pozostawione są w języku angielskim. Myślę, że przetłumaczenie ich na język polski, w najmniejszym stopniu nie umniejszyłoby wartości pracy.

### **Ocena pracy**

W podsumowaniu pragnę stwierdzić, że przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska jest na dobrym poziomie i oceniam ją względnie wysoko. Wskazane wyżej uwagi w sposób zasadniczy nie obniżają wartości merytorycznej pracy. Zaprezentowane wnioskowanie jest spójne i logiczne. Doktorantka w sposób konsekwentny zrealizowała zaplanowane przedsięwzięcie badawcze.

W tym kontekście, godnym odnotowania wydaje się poziom opanowania przez Nią warsztatu badań eksperymentalnych, zarówno w obszarze preparatyki, jak również zastosowanych technik analitycznych. Zdobyte w trakcie realizacji dyskutowanej pracy

doświadczenie badawcze może, jak sędzę, stanowić źródło inspiracji do dalszej aktywności naukowej i publikacyjnej Autorki.

### **Wniosek końcowy**

W końcowej konkluzji stwierdzam, że dysertacja doktorska Pani mgr inż. Anety Kopańskiej pt. *„Funkcjonalizacja powierzchni materiałów włókienniczych supramolekularnymi polimerami i kopolimerami o różnej topologii na bazie polilaktydu do zastosowań biomedycznych”* spełnia aktualne wymogi ustawowe określone w Ustawie z dnia 20 lipca 2018 r. *„Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce”* (Dz. U. 2018 poz. 1668, tekst ujednolicony Dz. U. 2021 poz. 478), stanowiąc oryginalne rozwiązanie problemu naukowego oraz wykazując ogólną wiedzę teoretyczną kandydatki w dyscyplinie naukowej przypisanej do Rady prowadzącej przewód doktorski, a także umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej.

W związku z powyższym, wnoszę o przyjęcie rozprawy i dopuszczenie jej do publicznej obrony.



dr hab. inż. Janusz Fabia, prof. UBB