

dr hab. inż. Marcin Basiaga, prof. PŚ
Katedra Biomateriałów i Inżynierii Wyrobów Medycznych
Wydział Inżynierii Biomedycznej
Politechnika Śląska
ul. Roosevelta 40
41-800 Zabrze

Zabrze, 06.09.2024 r.

RECENZJA

**rozprawy doktorskiej mgr Karoliny GZYRY-JAGIEŁA
pt.: „Opracowanie modyfikowanych włókien z polilaktydu
wytworzonych metodą przędzenia ze stopu”
zrealizowanej pod kierunkiem
promotora: prof. dr hab. inż. Dawida Stawskiego
i promotora pomocniczego dr inż. Konrada Sulaka**

Recenzja rozprawy doktorskiej została opracowana na podstawie uchwały nr 22/8/IJK/2024 Rady ds. Stopni Naukowych Politechniki Łódzkiej z dnia 8.07.2024 r oraz zlecenia Przewodniczącej Rady pani prof. dr hab. inż. Barbary Błażejczyk-Okolewskiej.

1. Charakterystyka ogólna pracy

W ostatnich latach coraz większym problemem staje się zanieczyszczenie środowiska naturalnego odpadami z tworzyw polimerowych, związane z bardzo wolnym rozkładem polimerów syntetycznych, oraz wyczerpywanie się zasobów surowców kopalnych używanych do produkcji tych materiałów. Z tego powodu coraz intensywniej badane są tworzywa wytwarzane z surowców naturalnych – przyjazne dla środowiska naturalnego, które ulegają rozpadowi pod wpływem czynników atmosferycznych lub pod wpływem enzymów, a jednocześnie zachowują właściwości klasycznych polimerów. Polimery biodegradowalne stanowią alterna-

tywę dla konwencjonalnych tworzyw wytwarzanych z surowców petrochemicznych, takich jak: polistyren (PS), polietylen (PE), poli(chlorek winylu) (PCW), polipropylen (PP), itp. Głównym atutem biopolimerów jest ich kompostowalność, biodegradowalność oraz naturalne pochodzenie surowców stosowanych do ich wytwarzania. Najbardziej poznanym i zaawansowanym technologicznie oraz najczęściej stosowanym polimerem ulegającym całkowitej degradacji biologicznej jest polilaktyd (PLA). Polilaktyd to alifatyczny poliester określany mianem tworzywa XXI wieku. PLA oraz inne biodegradowalne polimery wykorzystuje się głównie w dwóch obszarach. Polimery produkowane wielotonażowo stosowane są w produkcji opakowań i innych produktów jednorazowego użytku oraz w rolnictwie. Drugim obszarem zastosowań biopolimerów są zastosowania specjalistyczne, przede wszystkim w medycynie i inżynierii tkankowej jako bioresorbowalne implanty, nici chirurgiczne jak również nośniki leków. Mimo swoich dobrych właściwości chemicznych i fizycznych, PLA nie jest materiałem idealnym. Z tego powodu poszukuje się nowych rozwiązań mających na celu utrzymanie biodegradowalności, ale także udoskonalenie innych cech użytkowych.

Modyfikacja biopolimerów, w tym również PLA jest uznawana za ważną technikę ich funkcjonalizacji. Pozwala na opracowanie nowych materiałów o pożądanych właściwościach. Jedno ze stosowanych rozwiązań polega na wprowadzeniu napełniaczy/nanonapełniaczy, nukleantów lub plastyfikatorów do matrycy polimerowej co prowadzi do otrzymania tzw. materiałów kompozytowych i mieszanin polimerowych. Kompozyty polilaktydu, w zależności od rodzaju dodatku, mogą wykazywać na przykład znacznie wyższą wytrzymałość mechaniczną, zwiększoną stabilność termiczną, lepszą zdolność do krystalizacji czy też niską palność, mimo niewielkiej ilości dodanego napełniacza. Za czynniki polepszające właściwości PLA zostały uznane różne rodzaje napełniaczy, m.in. dodatki mineralne, dodatki makrocząsteczkowe, nanoceluloza czy grafen.

Polilaktyd może być dostosowany do różnych procesów produkcyjnych np. formowania wtryskowego, wytłaczania, rozdmuchiwania, termoformowania, formowania folii lub włókien. Jednakże z pośród wymienionych różnych procesów produkcyjnych brak jest doniesień literaturowych dotyczących badań materiału w formie włókien wytwarzanych w technice stopowej. Ponadto brak jest danych dotyczących wpływu modyfikatorów na właściwości włókien PLA i proces przędzenia, który jest bardzo wymagającą technologią w porównaniu z wytłaczaniem.

Problematykę recenzowanej pracy uważam za aktualną i uzasadnioną oraz ukierunkowaną na aspekt poznawczy. Tematyka badawcza opiniowanej pracy ma charakter mulidyscyplinarnej, ale większości dotyczy dyscypliny naukowej „*Inżynieria Materiałowa*”. To przede

wszystkim ze względów utylitarnych podjęto badania, które miały na celu opracowanie włókien z biodegradowalnego polilaktydu o przyspieszonym czasie degradacji hydrolitycznej/biodegradacji. Dlatego uważam, że temat rozprawy został dobrany właściwie i dobrze ukierunkowany przede wszystkim w aspekcie poznawczym, jak i utylitarnym. W związku z powyższym tematykę opiniowanej pracy uważam za celową i aktualną z naukowego i praktycznego punktu widzenia.

Przedstawiona do opinii rozprawa liczy 227 stron, co w mojej opinii stanowi nadmiernie rozbudowaną pracę pod względem objętości. Jednakże, praca jest przejrzysta i starannie napisana. Rozprawa doktorska ma tradycyjny układ i składa się z części literaturowej oraz części badawczej. Spis literatury obejmuje 219 pozycji, w większości z ostatnich 10 lat. Pracę uzupełnia spis rysunków (162 pozycje), tabel (31 pozycji), schematów (6 pozycji), i streszczenie w języku polskim i angielskim.

2. Ocena części literaturowej rozprawy

Część literaturowa obejmuje wprowadzenie do omawianego zagadnienia i problematyki stosowania polimerów biodegradowalnych. Autorka w ramach części literaturowej scharakteryzowała rodzaje biopolimerów ze względu na pochodzenie i ich podatność na biodegradację. W dalszej kolejności scharakteryzowała najczęściej stosowany polimer, który ulega całkowitej degradacji biologicznej, czyli polilaktyd (PLA). Opisała proces jego wytworzenia, rodzaje faz supramolekularnych oraz zachodzące przemiany fazowe, co uważam za bardzo duży atut tego podrozdziału. Na uwagę zasługuje również podrozdział dotyczący modyfikacji polilaktydu poprzez plastyfikację, gdzie autorka przedstawia różne badania innych autorów z zastosowania różnych rodzaje plastyfikatorów oraz ich krytyczną ocenę wyników.

W kolejnym rozdziale scharakteryzowała różne technologie formowania włókien z biopolimerów, gdzie bardzo szczegółowo opisała proces formowania włókien metodą stopową.

W ostatnim rozdziale opisała problematykę degradacji polilaktydu poprzez hydrolizę oraz biodegradację. W rozdziale tym autorka opisuje, że wpływ na degradację ma struktura biopolimeru oraz zawartość fazy krystalicznej. W tym rozdziale odczuwam lekki niedosyt odnośnie skromnego opisu wpływu modyfikatorów na proces degradacji. W mojej opinii bardziej szczegółowe opisanie problematyki wprowadzenia w strukturę modyfikatorów podparte wynikami innych autorów stanowiłoby cenne uzupełnienie tego podrozdziału, a w efekcie całej rozprawy.

Część literaturową rozprawy oceniam pozytywnie. Dokonana przez Doktorantkę analiza i synteza literatury świadczą o dobrej znajomości problematyki badawczej i stanowi dobrą teoretyczną podstawę podjętego tematu rozprawy.

3. Ocena części merytorycznej rozprawy

W rozdziale „Koncepcja badań” Doktorantka określa problem badawczy, cel oraz hipotezy pracy:

Celem pracy było opracowanie włókien z biodegradowalnego polilaktydu o przyspieszonym czasie degradacji hydrolitycznej/biodegradacji, przy zachowaniu na podobnym poziomie parametrów fizyko-mechanicznych.

Tak postawiony cel oddaje w całości zaproponowany program badawczy. Ponadto Autorka przedstawiła 4 hipotezy badawcze. W mojej opinii zarówno cel, jak i zakres prac Autorka powinna domyślnie sprowadzić do przejrzystego programu badań w formie schematu z którego wyraźnie wynikałoby co zostanie w ramach pracy wykonane.

Rozdział „Materiał i Metodyka” został bardzo dobrze opracowany. Opis metodyki przeprowadzonych badań jest dokładny i umożliwia ich odtworzenie. W pracach badawczych zastosowano polimer polilaktyd (PLA) 6201D firmy NatureWorks (USA). Do modyfikacji PLA wybrano małowcząsteczkowe związki estrowe oraz biodegradowalny poliester alifatyczno-aromatyczny opracowany i opatentowany przez Łukasiewicz- ŁIT. Przeprowadzono szereg badań, a mianowicie: analizę współczynnika płynięcia stopu (MFR) wykonano za pomocą plastometru obciążnikowego LMI 4003 firmy DYNISCO Polymer Test (USA), analizę termiczną (DSC) przeprowadzono metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej za pomocą aparatu Diamond firmy Perkin Elmer (USA), analizę chromatograficzną (GPC/SEC) wykorzystując system chromatografii żelowej Agilent 1260 (Agilent Technologies, USA), analizę fizyko-mechaniczną wykorzystując maszynę wytrzymałościową Instron 5544, analizę spektrofotometryczną (FTIR- ATR) metodą spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera techniką ATR, analizę mikroskopową (SEM) z wykorzystaniem skaningowego mikroskopu elektronowym Quanta 200, analizę rentgenowską (WAXD) przy użyciu dyfraktometru X'Pert PRO, badanie degradacji „in vitro” w płynie Ringera, badanie biodegradacji w środowisku kompostu, badania czystości chemicznej czy oznaczanie wody w polimerze z wykorzystaniem kulometru Mettler Toledo. Na uwagę zasługuje fakt, że w przypadku wielu metod przytoczone są normy opisujące stosowane próbki, sposób wyznaczania i zapisu uzyskanych

wielkości, jak również ich interpretację. Wskazuje to na bardzo dobrą znajomość metod badawczych przez Doktorantkę.

Kolejny rozdział dotyczy „Wyników i Dyskusji”, gdzie w pierwszej kolejności Autorka dokonała analizy modyfikowanych bioregranulatów polilaktydu. Uzyskane wyniki wykazały pojedynczą temperaturę zeszklenia dla wszystkich modyfikowanych bioregranulatów, co świadczy o dobrej mieszalności składników przygotowanych blend. Następnie w wyniku procesu przędzenia uzyskano z czterech wybranych modyfikatorów (TEC, ADO, IBPE, oligoIBPE) włókna o zmiennej zawartości modyfikatorów o różnej krotności rozciągów. Dla przygotowanych włókien przeprowadzono bardzo szczegółową badania: analizę termiczną, chromatograficzną, fizyko-mechaniczną, mikroskopową oraz fizyko-chemiczną.

Kolejny rozdział „Degradacja modyfikowanych włókien” uważam, za bardzo wartościowy w przedmiotowej rozprawie, gdyż jest to kluczowa właściwość tego biopolimeru. Na uwagę zasługuje fakt, iż kontrolowanie degradowalności włókien PLA jest bardzo istotne, ponieważ hydroliza jest głównym etapem biodegradacji polimery w środowisku naturalnym, ale również w warunkach „in vivo” w aspekcie materiałów medycznych.

Niezmiernie obszerna dyskusja wyników badań w każdym podrozdziale obejmuje wielowymiarową i interdyscyplinarną interpretację uzyskanych wyników, porównania do badań innych autorów oraz osobiste przemyślenia Doktorantki. Wskazuje to jednoznacznie na jej dobre przygotowanie do prowadzenia badań naukowych. Utwierdza mnie w tym również, krytyczne podejście do przeprowadzonych badań i uzyskanych wyników.

Pracę kończą wnioski w których potwierdzono słuszność przyjętych tez pracy. Dobrym zwyczajem prac doktorskich jest również wskazanie na kierunki przyszłych badań, czego w przedmiotowej rozprawie mi zabrakło.

Praca jest napisana bardzo starannie pod względem edytorskim. Wszystkie rysunki oraz zestawienia tabelaryczne w sposób czytelny ilustrują treści zawarte w poszczególnych rozdziałach. Można znaleźć pojedyncze błędy, tzw. literówki, które nie wpływają na wartość merytoryczną pracy.

4. Uwagi ogólne i szczegółowe dotyczące pracy

Poniżej zamieszczam niektóre uwagi i pytania do pracy:

- 1) Na jakiej podstawie dobrano parametry wytłaczania tj prędkość ślimaków 150 obr/min i moment skręcający w zakresie 0,5-2,0 Nm?

- 2) Dlaczego zaproponowano włókna z małowcząsteczkowymi estrowymi związkami w stężeniu 5%, 7% i 10%?
- 3) Jak wytłumaczyć, iż włókna modyfikowane TEC i ADO wykazały wyższą wartość wytrzymałości właściwej pomimo zastosowania niższych wartości rozciągu?
- 4) Jak wytłumaczyć obecność Zn w ekstraktach z bazowego PLA, jaki i w ekstraktach z modyfikatorami?
- 5) *W trakcie procesu opracowano optymalne warunki technologiczne przędzenia i rozciągania* uważam, że jest to stwierdzenie zbyt ogólne. Proszę o wyjaśnienie, jakie to są optymalne warunki oraz co było kryterium osiągnięcia optymalnych warunków technologicznych?
- 6) Co doktorantka uważa za swoje największe osiągnięcie naukowe w przedmiotowej rozprawie doktorskiej?

5. Podsumowanie

W podsumowaniu recenzji pracy doktorskiej Pani mgr Karoliny GZYRY-JAGIEŁA pod tytułem „Opracowanie modyfikowanych włókien z polilaktydu wytworzonych metodą przędzenia ze stopu” wykonanej pod opieką promotorów prof. dr hab. inż. Dawida Stawskiego i dr inż. Konrada Sulaka pozytywnie oceniam całokształt dokonań Doktorantki, jak również biorąc pod uwagę, że w pracy Autorka wykazała, że:

- jest dobrze zorientowana w poruszanej w literaturze problematyce,
- pozyskała umiejętności stawiania problemów badawczych i właściwego doboru komplementarnego i szerokiego zestawu metod badawczych,
- uzyskała wartościowe i oryginalne wyniki badań o istotnym znaczeniu poznawczym o walorach aplikacyjnych i osiągnęła założony cel naukowy pracy,
- w wystarczającym stopniu opanowała umiejętności opracowania wyników wykonanych badań oraz prezentowania osiągniętych rezultatów badawczych

6. Wniosek końcowy

Na podstawie analizy rozprawy doktorskiej Pani **mgr Karoliny GZYRY-JAGIEŁA** pod tytułem „**Opracowanie modyfikowanych włókien z polilaktydu wytworzonych metodą przędzenia ze stopu**” zrealizowanej pod kierunkiem naukowym prof. dr hab. inż. Dawi-

da Stawskiego i dr inż. Konrada Sulaka stwierdzam, że pracę cechuje oryginalna i aktualna tematyka. Doktorantka wykazała się dobrym rozeznaniem w analizowanej problematyce badawczej, umiejętnością planowania badań, doboru i stosowania nowoczesnych, obejmujących wiele dyscyplin metod badawczych oraz analizą wyników badań. Świadczy to o dobrym przygotowaniu Doktorantki do rozwiązywania problemów z zakresu **inżynierii materiałowej**. Z pełnym przekonaniem stwierdzam, że rozprawa doktorska spełnia wymogi Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. „Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce” (tj Dz.U. z 2023 r. poz. 742 ze zm.). W związku z tym wnioskuję o jej przyjęcie i dopuszczenie Pani **mgr Karoliny GZYRY-JAGIEŁA** do publicznej obrony rozprawy doktorskiej.



