

dr hab. inż. Witold Sujka

Tricomed SA

RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

mgr inż. Marii Czajki

pt. „Włókniny funkcjonalizowane układami kompleksowymi poli (metakrylanu-N, N-dimetyloaminoetyleny) z metalami dwuwartościowymi”

Promotor pracy: prof. dr hab. inż. Dawid Stawski – Politechnika Łódzka

Promotor pomocniczy pracy: dr inż. Lucyna Herczyńska – Politechnika Łódzka

1. Podstawa prawna opracowania recenzji

Recenzja została przygotowana w oparciu o Uchwałę nr 5/7/2024 - 2028 Rady dyscypliny inżyniera materiałowa Politechniki Łódzkiej z dnia 7 marca 2025 w sprawie powołania Komisji Doktorskiej w postępowaniu o nadanie mgr inż. Marii Czajce stopnia doktora w dziedzinie nauk inżynieryjno-technicznych w dyscyplinie inżyniera materiałowa.

2. Kryteria oceny rozprawy

Ocena przedstawionej do recenzji rozprawy doktorskiej została wykonana w oparciu o cztery główne kryteria:

- ✓ prawidłowości zdefiniowania problemu naukowego i jego aktualności oraz oryginalności;
- ✓ poprawności celów i hipotez badawczych oraz poziomu ich weryfikacji;
- ✓ poprawności, spójności struktury rozprawy doktorskiej, prezentacji wyników badań oraz wnioskowania;
- ✓ umiejętności samodzielnego prowadzenia pracy naukowej – stronę warsztatową.

3. Prawidłowość zdefiniowania problemu naukowego i jego oryginalność.

Tematyka rozprawy doktorskiej przygotowanej przez mgr inż. Marii Czajce związana jest między innymi z opracowaniem metody modyfikacji powierzchni włóknin polipropylenowej i polilaktydowej - wytworzonych odpowiednio metodą igłowania i spounbond, Modyfikację powierzchni przeprowadzano etapowo poprzez natryskiwanie warstwy aktywnej stosując popularne rozpuszczalniki takie jak woda i etanol.

Doktorantka w pierwszej fazie przeprowadziła funkcjonalizację poprzez proces kompleksowania in situ włóknin zmodyfikowanych PDMAEMA wybranymi solami dwuwartościowych metali (Cu, Zn, Co, Fe). Proces modyfikacji zaplanowano w taki sposób aby modyfikator – warstwa aktywna pokrywała całą powierzchnię włókniny. Kolejnym krokiem było sieciowanie roztworami soli metali warstwy polimeru PDMAEMA, uzyskując w ten sposób nierozpuszczalną formę modyfikatora – otrzymując czwartorzędowe sole amoniowe. Bioaktywne działanie soli zostało wzmocnione poprzez kompleksowanie dwuwartościowych metali. Analizując morfologię otrzymanych zmodyfikowanych struktur potwierdzono wpływ na topografię powierzchni poprzez mikroanalizę rentgenowską oraz absorpcyjną spektroskopię atomową. Na koniec, określono wpływ modyfikatorów na proces degradacji termicznej. Otrzymane wyniki potwierdziły, iż funkcjonalizowane włókniny mogą pełnić rolę materiałów biologicznie aktywnych ograniczając wzrost patogenów.

Doktorantka prawidłowo wyodrębniła opisany powyżej zakres badań. Dokonała doboru materiałów i właściwie zaplanowała badania, które miały potwierdzić i rozwiązać zdefiniowany problem naukowy. Biorąc pod uwagę obecny stan techniki i oryginalność zaproponowanych prac trzeba podkreślić, że polilaktyd jest modnym tematem, a jego aplikacje biomedyczne w obszarze szeroko rozumianych wyrobów medycznych, są coraz częstsze. Potencjał aplikacyjny polimeru i zaproponowanego rozwiązania może być bardzo szeroki, a kluczowe wydają się być właściwości związane z jego aktywnością antymikrobową poprzez jego modyfikacje.

W pracy Autorka prawidłowo zdefiniowała oryginalny problem badawczy, którego wybór poparty został analizą aktualnego stanu wiedzy z zakresu inżynierii materiałowej, chemii polimerów, medycyny (część literaturowa zawarta jest na 33 stronach dysertacji), przedstawiła jego uniwersalne rozwiązania za pomocą opracowanej metodyki przy wykorzystaniu szeregu metod instrumentalnych, uzupełniając lukę wynikającą z przeprowadzonego przeglądu literatury.

4. Poprawność celów i hipotez badawczych oraz poziom ich weryfikacji.

W odniesieniu do zidentyfikowanego problemu badawczego opartego na dogłębnej analizie literatury Doktorantka przedstawiła hipotezę badawczą zakładając możliwość wytworzenia włókien funkcjonalizowanych układami kompleksowymi poli (metakrylanu-N, N-dimetyloaminoetyleny) z metalami dwuwartościowymi o właściwościach biologicznie aktywnych, skutecznie hamujących wzrost szkodliwych bakterii oraz wirusów. Dla potwierdzenia założonej hipotezy badawczej zaplanowano i przeprowadzono szereg eksperymentów. Na podstawie hipotezy badawczej sprecyzowano cel niniejszej rozprawy doktorskiej, którym było opracowanie układu trwałych modyfikatorów bioaktywnych dla płaskich wyrobów włókienniczych, przy użyciu bazowego bioaktywnego związku poli (metakrylanu-N, N-dimetyloaminoetyleny) jako modyfikatora zawierającego azot trzeciorzędowy. Osiągnięcie celu podzielone zostało przez Doktorantkę na dwa etapy, w którym pierwszym było naniesienie warstwy bioaktywnej polimeru PDMAEMA na powierzchnię włókien (polipropylenowych i polilaktydowych), drugim wytworzenie wiązań koordynacyjnych pomiędzy azotem z grupy bocznej polimetakrylanu z dwuwartościowym metalem (miedź, cynk, kobalt, żelazo (II)).

Z uwagi na powyższe, podjęto próbę opracowania innowacyjnych, medycznych materiałów tekstylnych o właściwościach przeciwdrobnoustrojowych, opartych na wykorzystaniu funkcjonalnych polimerów charakteryzujących się działaniem antybakteryjnym i antywirusowym. W celu wzmocnienia właściwości biologicznych opracowane materiały zostały zmodyfikowane poprzez tworzenie kompleksów PDMAEM z dwuwartościowymi metalami. Istotnym było zbadanie potencjału zastosowanych biodegradowalnych materiałów jako alternatywy dla tekstyliów opartych na polipropyle. Poddano także ocenie skuteczność działania opracowanych materiałów w zwalczaniu drobnoustrojów takich, jak *Escherichia Coli* i wirusów SARS-CoV-2.

Doktorantka prowadziła prace zmierzające do modyfikacji właściwości powierzchni materiałów tekstylnych (włókien wytworzonych metodami spundbond i igłowania), następnie ich funkcjonalizacji poprzez kompleksowanie metali dwuwartościowych.

Właściwa realizacja wyznaczonego celu wraz z przyjętą metodyką badawczą pozwoliła na wnikliwą analizę postawionej hipotezy w przedmiotowej pracy i jej udowodnienie. Na podkreślenie zasługuje również dość duża liczba przeprowadzonych eksperymentów oraz szerokie spektrum zastosowanych analiz (chemicznych, fizyko-mechanicznych, biologicznych), wykorzystanych do wyjaśnienia mechanizmów wpływających na zmianę

parametrów wytworzonych struktur – w celu poprawienia ich właściwości funkcjonalnych antybakteryjnych i antywirusowych. Prezentacja wyników badań, ich analiza i wyjaśnienie stanowią znaczący wkład do rozwoju inżynierii materiałowej – zwłaszcza w obszarze zastosowań praktycznych w szeroko rozumianej biomedycynie.

5. Poprawność, spójność struktury rozprawy doktorskiej, prezentacja wyników badań oraz wnioskowania.

Układ dysertacji jest tradycyjny (streszczenie, zestawienie skrótów, wprowadzenie, przegląd literatury, część doświadczalna – cel i hipoteza badawcza eksperymentalna, w której przedstawiono materiały i metodykę, wyniki badań uzyskanych w następujących po sobie etapach wraz z ich dyskusją, podsumowanie i wnioski oraz bibliografia. Opisy są poprawne, jest niewiele powtórzeń, drobnych literówek, czy też błędów edytorskich. Generalnie, jakość pracy pod tym względem jest także wysoka. Łącznie rozprawa ma objętość 169 stron, składa się z 5 rozdziałów, zawiera 69 rysunków, 17 tabel, wykaz bibliografii obejmujący szereg nieponumerowanych pozycji ułożonych w kolejności alfabetycznej od nazwiska pierwszego autora (Doktorantka jest współtwórcą patentu, pt.: „*Sposób wytwarzania płaskich wyrobów włókienniczych o właściwościach antybakteryjnych i antywirusowych*”). Spis rysunków, tabel i literatury ułatwia analizę rozprawy. Działy dysertacji zakończone są podsumowaniem i sformułowanymi wnioskami cząstkowymi. Podczas prowadzonych badań Autorka sukcesywnie realizowała postawiony cel główny i cele szczegółowe pracy oraz weryfikowała postawioną hipotezę badawczą. W efekcie udowodniła zasadność postawionej hipotezy – osiągając założony cel – realizację badań podstawowych poprzez przeprowadzenie oryginalnych eksperymentów i analiz chemicznych, fizyko-mechanicznych i biologicznych. Autorka podsumowując całość pracy odpowiedzialnie stwierdza, że wykazała możliwość wytworzenia włókien funkjonalizowanych układami kompleksowymi poli (metakrylanu-N, N-dimetyloaminoetyleny) z metalami dwuwartościowymi o właściwościach biologicznie aktywnych, skutecznie hamując wzrost szkodliwych bakterii oraz wirusów, potwierdzając założoną hipotezę badawczą. Tym samym, wyczerpała wszystkie nurtujące zagadnienia związane z przedmiotowymi materiałami w opisanym w pracy kształcie. Przyjęta struktura rozprawy doktorskiej jest logiczna, w której chronologia jest uzasadniona i pozwala na poznanie toku myślenia Autorki. Z punktu widzenia formalnego spełnia wszystkie wymagania szczegółowo opisując omawiane zagadnienia.

6. Umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej – strona warsztatowa.

Analiza treści rozprawy doktorskiej mgr inż. Marii Czajki pozwala na wyciągnięcie wniosku, że Doktorantka podjęła się obszernego zadania badawczego i zrealizowała je w stopniu zasługującym na pełną akceptację. Doktorantka z dość dużą dojrzałością badawczą i starannością systematycznie realizowała wyznaczone przez siebie zadania, konsekwentnie dążąc do uzyskania pożądanego celu – wytworzenia włókien funkcjonalizowanych - biodegradowalnych o właściwościach antymikrobowych. Autorka wykonała szereg prac laboratoryjno – eksperymentalnych, w tym analiz chemicznych, fizykomechanicznych, biologicznych oraz dokonała interpretacji uzyskanych wyników. Otrzymane wyniki zostały poddane analizie i wyciągnięto z nich szereg poprawnych wniosków. Podsumowując należy stwierdzić, że strona warsztatowa pracy jest jak najbardziej poprawna, a Doktorantka wykazała się umiejętnością samodzielnego planowania prac i ich realizacji.

7. Uwagi, komentarze do pracy.

Analizując formę pracy należy stwierdzić, że jest ona przejrzysta, jej układ jest standardowy i estetyczny. Drobnymi uwagami są brak numeracji literatury, brak ciągłości tekstu stron, 35, 54. Estetyka i wartość merytoryczna pracy są również na wysokim poziomie. Szczegółowo analizując zakres merytoryczny przeprowadzonych przez Doktorantkę prac, biorąc pod uwagę proponowany obszar aplikacyjny opracowanych materiałów, należy zauważyć kilka dyskusyjnych aspektów opisanych poniżej, które mogą wykluczyć opisane rozwiązanie z użycia praktycznego.

1. Doktorantka błędnie zakłada, że zużyte wyroby medyczne mogą podlegać biodegradacji, a wykorzystanie takich materiałów do ich produkcji w obszarze utylizacji może przynieść korzyści dla środowiska. Większość odpadów medycznych, takich jak: obłożenia operacyjne, fartuchy, kombinezony, materiały opatrunkowe, etc. podlegają utylizacji poprzez ich spalanie – tylko część z nich (ta wielokrotnego użytku) poddawana jest praniu i dezynfekcji, a w niektórych przypadkach ponownej sterylizacji.
2. Jak wspomniałem powyżej część odzieży szpitalnej podlega procesowi prania z użyciem detergentów w temp. 65 – 70°C, później poddawane są kolejno płukaniu i dezynfekcji, a w przypadku niektórych – ponownej sterylizacji. Próba uwolnienia do wody zdemineralizowanej skompleksowanych metali, czy też sprawdzenia trwałości naniesionej warstwy aktywnej na włókninę nie symuluje realnych warunków szeroko

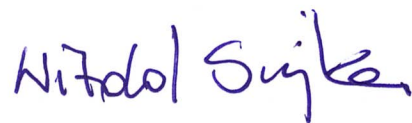
rozumianych procesów oczyszczania. Jej trwałość i funkcjonalność mogą być zgoła odmienne niż te opisane w pracy. Podobnie w zakresie trwałości polilaktydu (włókniny), który w powyższych warunkach może ulec hydrolizie i degradacji.

3. W pracy nie analizowano też wpływu sterylizacji tlenkiem etylenu (EO) (czy też innego rodzaju sterylizacji) na opracowaną strukturę (ich interakcja), a następnie pozostałości EO i ECH – możliwości ich odgazowania, czy przypadkiem nie będą trwale związane z włókniną lub proces ten będzie długotrwały.
4. Aktywność antybakteryjną dla wyrobu medycznego potwierdza się na zgodność z normą zharmonizowaną PN-EN ISO 20743, zgodnie z którą ocena aktywności prowadzona jest dwukierunkowo względem *Staphylococcus aureus* i *Klebsiella pneumoniae* dając wynik jednoznaczny. W związku z powyższym, wybór szczepu *Escherichia coli* uważam za nie do końca prawidłowy. Jest to bowiem bakteria typu fekalnego, a za większość przypadków zakażeń szpitalnych odpowiedzialny jest gronkowiec złocisty.
5. Czy przed analizami ilościowymi zawartości (naniesionych uprzednio) bakterii *Escherichia coli* wyjaławiano próbki? – jeśli nie – skąd pewność, że określana liczba komórek bakteryjnych dotyczy tylko tego szczepu?
6. Uważam, że termin „włókniny konsumpcyjne” strona 36 tabela 3 – jest nie do końca poprawny niezależnie od tego, że jest to tylko cytowany tekst. Bardziej poprawna nazwa, to włókniny kosmetyczne lub higieniczne.
7. Badania biologiczne dla wyrobów medycznych nawet niesterylnych są koniecznością i dobrze byłoby je wykonać (cytotoksyczność, drażnienie, uczulenie...). Odniesienie się do wyników prac innych autorów, którzy wykonali badania cytotoksyczności nie jest jednoznaczną odpowiedzią na biokompatybilność wyrobu (strona 135 na dole odwołano się do literatury w zakresie cytotoksyczności). Duża zawartość metali ciężkich z pewnością wpłynie na jego cytotoksyczność.
8. Jeśli porównujemy ze sobą włókniny wytworzone z różnych materiałów, to powinniśmy analizować próbki o tej samej gramaturze i sposobie wytwarzania (spunbond, igłowane) – klarowne parametry oceny.
9. Na stronie 56 mamy podane stężenie w %, czy jest to stężenie soli metalu, czy metalu?

8. Wniosek końcowy – podsumowanie.

Odnosząc się do całości dysertacji pomimo wymienionych powyżej uwag i komentarzy, które Doktorantka może wykorzystać w dalszej aktywności naukowej, stwierdzam, iż spełnia ona wymagania stawiane tego typu pracom naukowym. Jako recenzent rozprawę pani mgr inż. Marii Czajki oceniam pozytywnie. Z przedstawionej analizy stanu wiedzy i przeprowadzonych badań eksperymentalnych wynika, że praca wnosi duży wkład w rozwój przedmiotowej tematyki badawczej. Zbudowana w ten sposób wiedza może być dalej wykorzystana przy realizacji projektów związanych z opracowaniem nowych, innowacyjnych materiałów z pożądaną ich funkcjonalizacją (antymikrobową), stosowanych do produkcji wyrobów medycznych, takich jak obłożenia operacyjne, podkłady chirurgiczne, fartuchy, kombinezony, bielizna szpitalna, etc. Wyniki badań mają również duży potencjał publikacyjny. Rozprawa doktorska prezentuje ogólną wiedzę teoretyczną Autorki – także w dyscyplinach powiązanych z tematyką badawczą oraz umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej. Przedmiotem rozprawy doktorskiej jest oryginalne rozwiązanie problemu naukowego. Autorka w szeroko analizowanej i modnej na świecie tematyce wyrobów medycznych opartych na polimerach naturalnych (polilaktydzie), nadała im pożądaną funkcjonalizację, która została poddana badaniom. Na uwagę zasługuje także interdyscyplinarny charakter pracy. Godnym podkreślenia jest także stosowanie przez Doktorantkę znormalizowanej metodyki badawczej (duża zaleta pracy), a także fakt opatentowania opracowanej technologii.

Stwierdzam zatem, że zgodnie z Art.187. Ustawy z dnia 20 lipca 2018 roku – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce, recenzowana rozprawa doktorska mgr inż. Marii Czajki spełnia warunki w niej określone. Podnoszę także wniosek o dopuszczenie Pani mgr inż. Marii Czajki do realizacji dalszych etapów przewodu doktorskiego.



Witold Sujka