



Bielsko-Biała dn. 5.05.2025r.

dr hab. inż. Włodzimierz Biniaś, prof. UBB

RECENZJA

Rozprawy doktorskiej **mgr inż. Marii Czajki**

pt: **Włókniny funkcjonalizowane układami kompleksowymi
poli(metakrylanu-N,N-dimetyloaminoetylu) z metalami dwuwartościowymi,**

wykonanej pod kierunkiem **prof. dr hab. inż. Dawida Stawskiego**
na Wydziale Technologii Materiałowych i Wzornictwa Tekstyliów Politechniki Łódzkiej.

Recenzję wykonano w odpowiedzi na pismo Przewodniczącego Rady Dyscypliny Inżynieria Materiałowa Politechniki Łódzkiej **Pana prof. dr. hab. inż. Łukasza Kaczmarka** z dnia 7 marca 2025r.

Korespondencja zawierająca powyższe pismo oraz rozprawę doktorską wpłynęła w dniu 19 marca 2025r.

Słowo wstępu do recenzji

Wydarzenia ostatnich lat związane z wybuchem pandemii koronawirusa i śmierć milionów ludzi z powodu powikłań chorobowych skoncentrowała uwagę wielu naukowców na problemy zapobiegania lub chociaż ograniczenia skutków zakażeń. Ochrona przed wirusami w życiu codziennym jest praktycznie niemożliwa. Nawet w warunkach ścisłego przestrzegania zasad postępowania z wirusami w placówkach badawczych dochodzi do ich uwolnienia.

Materiały posiadające właściwości wirusobójcze z reguły są silnie toksyczne również dla organizmu ludzkiego. Oddziaływanie dezaktywujące białka i zapis genetyczny wirusów będą miały podobny wpływ na komórki ciała. Znalezienie materiału i potwierdzenie działania dezaktywującego wirusy i bakterie a nietoksycznego dla organizmu to osiągnięcie wyjątkowe w nauce. Niedawno zakończył się projekt badawczy, w którym wzięły udział znaczące ośrodki naukowe w Polsce. Projekt związany był z opracowaniem materiału antywirusowego w postaci produktów polimerowych modyfikowanych „kompozycjami” bioaktywnymi. W wyniku prac badawczych osiągnięto zakładany cel w postaci właściwości bakteriobójczych, grzybobójczych i dezaktywujących wirusy otoczkowe i bezotoczkowe. Natomiast efektem zadziwiającym był całkowity brak cytotoksyczności. Mam nadzieję, że recenzowana przeze mnie praca doktorska dołączy do grona wyjątkowych osiągnięć naukowych. Chcę przy okazji zaznaczyć szczególny wpływ na to rozwiązanie wcześniejszych prac Profesora dr hab. inż. Dawida Stawskiego i równocześnie promotora recenzowanej pracy.

Zakres prac badawczych podjętych w rozprawie doktorskiej jest głęboko osadzony we wcześniejszych osiągnięciach promotora jednakże stanowi ciekawe rozszerzenie możliwości aplikacyjnych i aktywności biologicznej. Może się wydawać, że bioaktywność została potwierdzona na zbyt małej puli mikroorganizmów. Natomiast we wspomnianym projekcie brało udział kilkadziesiąt osób i kilkanaście ośrodków laboratoryjnych i przemysłowych a w przypadku recenzowanej pracy była to jedna osoba.

Wartość naukowa rozprawy

Autorka rozprawy doktorskiej w sposób wystarczający dokonała przeglądu literatury zawierającej 205 pozycji. Jednakże brak numeracji utrudnia odnalezienie właściwego odnośnika. Udogodnieniem jest układ alfabetyczny, ale jest to innowacja w dotychczasowych formach publikacji. Tematyka cytowanych źródeł została trafnie dobrana do zagadnień poruszanych w części eksperymentalnej i tłumaczy nie tylko zagadnienia empiryczne ale także medyczne, związane ochroną pacjentów.

Metody badawcze wykorzystane w przebiegu prac doświadczalnych uważam na tym poziomie dociekań za wystarczające i pozwalające na wyciągnięcie wniosków na podstawie zakładanych efektów badań. Mogę mieć ewentualnie uwagi do badań termicznych, które obejmują zakres temperatur znacznie przekraczający możliwe w zastosowaniach medycznych.

Część doświadczalna wraz z opisem wyników i wnioskami jest zawarta na 86 stronach tekstu. Forma prezentacji i opisu wyników badań jest poprawna. Można znaleźć opisy wyników, które są pobrane z oprogramowania aparaturowego i zawierają bardzo małe czcionki, ale nie stanowi to istotnego problemu.

Szczegółowe uwagi do treści rozprawy oraz formy prezentacji wyników.

1. Str. 11. „W niniejszej pracy podjęto temat włókien funkcjonalizowanych układami kompleksowymi poli(metakrylanu-N,N-dimetyloaminoetylu) z metalami dwuwartościowymi. W ramach badań otrzymano bioaktywny polimer PDMAEMA” - *dobrze byłoby wpisać skrót bezpośrednio po pierwszej użytej nazwie polimeru.*
2. Str.12. „W kolejnym etapie, włókniyny z wprowadzoną na powierzchnię warstwą polimeru PDMAEMA zostały sieciowane roztworami soli metali dwuwartościowych.” – *raczej nie sieciowane ale kompleksowane. Sieciowanie to raczej termin charakterystyczny dla tworzenia wiązań kowalencyjnych w żywicach. W kolejnym zdaniu Doktorantka wskazuje na proces kompleksowania.*
3. Str 12. „Dodatkowo bioaktywne działanie czwartorzędowych soli amoniowych zostało wzmocnione w wyniku kompleksowania metali (Cu,Co,Zn,Fe).” - *wymienione symbole*

metali mogły być ujęte w tytule pracy. Ponadto nie kompleksujemy metali tylko ich jony i powinniśmy wpisać np. Cu^{2+} .

4. Str. 12. „Na podstawie zmian morfologicznych włókien funkcjonalizowanych potwierdzono wpływ wytworzonych kompleksów na topografię powierzchni”..... – *powinno być dopisane jakiej powierzchni ?*
5. Str. 15. *Wzory chemiczne raczej nie stanowią skrótów i ich umieszczanie w tym miejscu nie jest moim zdaniem konieczne.*
6. Str. 17 i inne - *zbyt dużo przecinków.*
7. Str. 18. „takich jak włókna pochodzące z polimerów naturalnych (np. polilaktyd – PLA)” – *to kwestia dyskusyjna. Monomer pochodzi z polimeru naturalnego, natomiast sam PLA uważam za polimer syntetyczny.*
8. Str. 19. „Elektrolity to substancje chemiczne, które w roztworze wodnym w wyniku procesu dysocjacji rozpadają się na jony, umożliwiając wodzie przewodzenie prądu elektrycznego.” – *woda sama w sobie w warunkach normalnych przewodzi prąd elektryczny ($\text{pH}=7$). Jony w roztworze wodnym oczywiście wpływają na przewodnictwo roztworu ale cofają przewodnictwo jonów pochodzących z dysocjacji wody.*
9. Str. 19. „jednostki jonowe występują w wysokim stężeniu, zwykle wyższym niż 10 do 15 %mol (Eisenberg&Rinaudo, 1990).” - *co to za wielkość [%mol]?*
10. Str. 19. „Są one niezwykle unikalne ze względu na swoje właściwości wynikające z obecności tych ładunków,” - *akapit trudno zaczynać od zaimka bo trudno odgaduje się podmiot. W tym zdaniu słowo „unikalne” chyba jest niezbyt odpowiednie.*
11. Str. 21. „Poniżej przedstawione zostały wzór ogólny czwartorzędowych soli amoniowych monomerycznych, dimerycznych oraz polimerowych” – *gramatyka.*
12. Str. 21. Wzory chemiczne (Rys.1 .) nie wyjaśniają obecności ładunku [+] na azocie. Są to chlorki kwasowe a ładunek jest przenoszony przez H^+ .
13. Str. 21. „QAS przyciągają negatywnie naładowane powierzchnie” – *negatywnie zastąpił bym innym słowem. W kolejnym zdaniu podobnie.*
14. Str. 23. „Zwykle największą aktywność biobójczą wykazują QAS o 10–12 łańcuchach węglowych, natomiast wydłużanie i skracanie długości łańcucha alkilowego osłabia działanie przeciwdrobnoustrojowe (Oblak & Gamian, 2010)” – *prawdopodobnie chodzi tu o ilość atomów węgla w elemencie alkilowym a nie ilość łańcuchów. Ta sama uwaga w kolejnych zdaniach.*
15. Str. 23. „wykorzystywanej jako opatrunek na rany, do hamowania bakterii i tworzenia biofilmu” – *chodzi o hamowanie rozwoju bakterii?*
16. Str. 25. „Natomiast kompleksy polimerowe są zaawansowaną formą związków kompleksowych, w której polimery pełnią rolę ligandów lub strukturalnych elementów sieci. Kompleksy polimerowe oferują większe możliwości dzięki swojej złożonej strukturze

i unikalnym właściwościami, co czyni je niezwykle wszechstronnymi materiałami w różnych dziedzinach nauki i technologii (Sun et al., 2024; W. Zhang et al., 2022) – *ten akapit przebudował bym logicznie i gramatycznie. Wystarczy rozpocząć od „kompleksy polimerowe”, „zaawansowaną formą” – pominął bym, „oferują większe możliwości” – nie wiadomo o jakie chodzi? Może o szerszy zakres możliwości aplikacyjnych... „unikalnym” czy „unikatowym” itp...*

17. Str. 26. „Polimery tworzą kompleksy z różnymi substancjami, ale kompleksy z jonami metali są szczególnie powszechne i dobrze udokumentowane w literaturze naukowej.” – *to zdanie można pominąć.*
18. Str. 29. „struktura architektoniczna makrocząsteczek.” – *może chodzi po prostu o konformację?*
19. Str. 34. „Przeprowadzona analiza literaturowa pokazuje obszerne prace badawcze nad aktywnością biologiczną czwartorzędowanej PDMAEMA.” – *tu można by zastosować inne określenie przebiegu analizy i wniosków z niej wynikających. Personalizujemy słowo „analiza”.*
20. Str. 34. „Należy jednak pamiętać, że powszechne stosowanie czwartorzędowych związków amoniowych jako środków przeciwbakteryjnych niesie ze sobą ryzyko rozwoju chorób alergicznych oraz wynikających z podrażnienia tymi substancjami chemicznymi. Nie należy lekceważyć potencjalnych skutków narażenia na takie związki – należy je stosować ostrożnie i z zachowaniem wszelkich standardów higieny (Lipińska-Ojrzanowska & Walusiak-Skorupa, 2014; Stawski, 2023)” – *to jest ważny fragment przeglądu literaturowego, w którym jest mowa o ewentualnych działaniach szkodliwych dla zdrowia.*
21. Str. 38. *Tabela 4 i dane w niej zawarte są w roku 2025 nieco archaiczne. Chyba brakuje kolumn z ostatnich 10 lat, na które powołuje w opisie Doktorantka.*
22. *Uważam, że przegląd literatury odnośnie włókien jest nieco zbyt obszerny. Funkcjonalizowanie wyrobów PDMAEMA+jony metali może być realizowany na dowolnych wyrobach nawet nie włókienniczych. Sądzę, że wykorzystanie w pracy doktorskiej akurat włókien jest wynikiem zbiegu okoliczności lub innych prac naukowych realizowanych jednocześnie. Nie jest to zarzut formalny lecz luźna uwaga.*
23. Str. 39. „Wiąże się to z obecnymi trendami w zakresie poprawy zrównoważonego rozwoju oraz wykorzystaniem w włókninach bardziej naturalnych, biodegradowalnych i odnawialnych surowców (Bhat&Parikh, 2010).” – *zastanawiam się co jest bardziej lub mniej naturalne. Ale nie znajduję przykładów.*
24. Str. 39. „Biopolimery pozyskuje się z surowców odnawialnych takich jak skrobia, celuloza, ligniny lub z surowców petrochemicznych, które mogą być biodegradowalne lub nie.” – *zastanawiam się jaki to może być polimer i nie znajduję przykładu.*

25. Str. 39. „Biodegradacja to proces chemiczny, podczas którego mikroorganizmy dostępne w środowisku przekształcają materiały w substancje naturalne, takie jak woda, dwutlenek węgla i kompost (sztuczne dodatki nie są potrzebne). – *chyba chodzi o mikroorganizmy występujące w środowisku. Nie rozumiem dopisku w nawiasie.*
26. Str. 40. „Najczęściej używanym biodegradowalnym biopolimerem do produkcji włókien jest polilaktyd (PLA).” – *PLA jest polimerem syntetycznym. Monomer jest pozyskiwany ze źródeł roślinnych.*
27. Str. 40. „Możliwość biodegradacji PLA do postaci wody, dwutlenku węgla i biomasy glebowej oznacza możliwość 100% zamkniętego cyklu życia produktów wykonanych z tego surowca (Kleščik et al., 2020).” – *ten zamknięty cykl życia produktów z PLA według autora publikacji może być zastosowany do wszystkich możliwych polimerów, które jesteśmy w stanie spalić. Cykl poprzez CO₂ nie bardzo pasuje mi do produktów polimerowych.*
28. Str. 40. „Bakterie przyspieszają reakcję rozbijając związki zawarte w kwasie L-mlekowym i Dmlekowym, w konsekwencji zmniejszając masę cząsteczkową polimeru (Y. Zhou et al., 2019).” – *cytowania autorów różnych publikacji dobrze byłoby poddać recenzji. Może nastąpił błąd w tłumaczeniu albo autor publikacji cytowanej przez Doktorantkę źle sformułował ideę wypowiedzi.*
29. Str. 48. „Autorka niniejszej pracy chce podkreślić, że ognisko zakażeń szpitalnych oznacza miejsce lub grupę przypadków, gdzie odnotowano zwiększoną liczbę zachorowań wywołanych przez dany patogen.” – *ciekawe ujęcie zwrócenia uwagi na autora i treść wypowiedzi.*
30. Str. 52. „Niepokojące natomiast jest odkrycie, iż SARS-CoV2 może pozostać żywy do 2 tygodni w temperaturze pokojowej na odzieży wykonanej z Tyveku” – *jak dowiedziałem się od profesora medycyny ...nie można zabić wirusa bo nie jest on formą życia. Czyli że wirus nie przeżywa lub inne określenia. Jest to forma aktywnego białka z fragmentami DNA. Lepiej mówić o aktywności wirusów.*
31. Str. 53. „Pierwszy etap modyfikacji polegał na naniesieniu warstwy bioaktywnego polimeru PDMAEMA na powierzchnię włókien. W drugim etapie usieciowano warstwę polimerową za pomocą metali dwuwartościowych. Jako elementy sieciujące strukturę polimeru wybrano: miedź, cynk, kobalt i żelazo (II). Wprowadzenie drugiej warstwy ma pozwolić osiągnięcie trzech celów.” – *Powierzchnia włókien to pojęcie bardzo trudne do zdefiniowania. Bezpieczniej może napisać na powierzchnię włókien tworzących włókninę. Czy utworzenie soli lub związków kompleksowych możemy nazwać sieciowaniem? Z pewnością wpływamy na wiele cech fizykochemicznych ale sieciowanie kojarzy się raczej z innymi procesami chemicznymi. Doktorantka nie definiuje w ostatnim zdaniu o jaką warstwę chodzi.*

32. Str.53. „Natomiast trzecim efektem ma być dodanie specyficznych funkcjonalności związanych z metalami z warstwy zewnętrznej.” – czy istnieją warstwy wewnętrzne i czego ewentualnie dotyczą?
33. Str. 53. „Jest to materiał termoplastyczny produkowany z biomasy, ulegający kontrolowanej biodegradacji. Powyższe cechy sytuują polilaktyd jako perspektywiczny polimer o rosnącym potencjale.” – temat i opis już został szeroko przedstawiony w części literaturowej.
34. Str. 54. „Efektem pracy ma być potwierdzenie przyjętej tezy, iż możliwe jest wytworzenie włókniny polilaktydowej o warstwowej strukturze wykazującej właściwości bakterio i wirusobójcze pochodzące od polimeru z czwartorzędową solą amoniową w grupie bocznej i od wybranego metalu. Wytworzenie tego rodzaju materiału wykonane zostanie przy pomocy techniki natryskiwania. – efektem pracy jest modyfikacja istniejącej już włókniny z naniesioną na powierzchnie włókien warstwy bioaktywnej. W tym akapicie materiał (domyślnie) to modyfikowana włóknina i trudno byłoby ją wytworzyć metodą natryskiwania.
35. Str. 54. „Hipoteza rozprawy Hipoteza naukowa zakłada możliwość wytworzenia włókien funkcjonalizowanych układami kompleksowymi poli(metakrylanu-N,Ndimetyloaminoetylu) z metalami dwuwartościowymi o właściwościach biologicznie aktywnych, skutecznie hamujących wzrost szkodliwych bakterii oraz wirusów” – pominął bym ten akapit.
36. Str. 56. „Przygotowano alkoholowy roztwór polimeru PDMAEMA w etanolu o stężeniu 0,17 mol/dm³ (2,6%). Następnie roztwór ten został poddany pięciokrotnemu rozcieńczeniu, uzyskując stężenie 0,034 mol/dm³ (0,52%).” – podając stężenie molowe roztworu powinniśmy znać masę molową polimeru. Stężenie (jak się domyślam) zostało policzone w stosunku do masy monomeru. Natomiast stężenie procentowe zostało podane na 1000g a nie 789g/dm³ etanolu (około) i wynosiło by 3.4%.
37. Str. 56. W tej aplikacji (moim zdaniem) poza masą powierzchniową istotne byłoby podanie zakresu średnic włókienek oraz gęstości włókien. Przy mniejszych masach powierzchniowych możemy zagęścić włókniny do postaci praktycznie folii. Roztwór pokrywa powierzchnię włókien. Znając powyższe parametry można by obliczyć powierzchnię właściwą naniesienia, co ma wpływ na późniejsze uwalnianie jonów do roztworów z drobnoustrojami.
38. Str. 57. „Ilość modyfikatora PDMAEMA, którą wzięto jako podstawę obliczeń, ustalono na poziomie 2,5 % wagowo, w stosunku do masy próbki.” - taką ilość przyjęto do naniesienia na włókniny i na tej podstawie obliczono ilość roztworu natryskiwanego na włókninę. Dla włókniny 120g/m² było by to 740cm³/m² ? Czy włóknina wchłonęła całą objętość roztworu od razu czy natrysk był prowadzony etapami? Czy ilość 2.5% naniesienia polimeru ma jakieś szersze uzasadnienie czy tylko przypadkowy wybór?
39. Str. 57. Tabela 8. Moim zdaniem Doktorantka pod tabelą mogła się odnieść do istotnych odchyłek planowanego naniesienia a wartościami wyznaczonymi wagowo. Można zapytać gdzie podzieliła się prawie 50% polimeru z włóknin PLA?

40. Str. 58. Rys. 16. *Rysunek powinien być nieco inaczej podpisany, np. Komplex PDMAEMA. Natomiast dla precyzji symbol Me powinien zawierać indeks górny 2+ a całość powinna być zubożona ładunkiem ujemnym 2-.*
41. Str. 60. Tab. 9. *Dla łatwiejszego powiązania symbolu próbki z jej cechami dobrze jest oprzeć opis z użytymi modyfikatorami. Nazwy będą dłuższe ale czytelniejsze. Np. 1c zapisać jako **PLA40P Fe**.*
42. Str. 61. *„Pomiar lepkości istotnej otrzymanych polimerów przeprowadzono przy użyciu wiskozymetru Ubbelohde’a.” – dla jakich polimerów wykonano badania? Z dotychczasowej wiedzy zsyntezowano jeden polimer PDMAEMA.*
43. Str. 62. *Pierwszy raz spotykam się z wykorzystaniem wody wodociągowej do badań analitycznych. Czy jest to jakoś uzasadnione?*
44. Str. 64. *„Próbki włóknin zostały poddane mineralizacji przez spopielenie, spalanie w piecu w temperaturze ok 300°C,...” – czy temperatura 300°C nie jest zbyt niska w warunkach spalania i czy wystarczy do całkowitej mineralizacji materiału?*
45. Str. 64. *„3.5.10 Analiza grawimetryczna trwałości warstw” – znając masę włóknin po naniesieniu modyfikacji tę część eksperymentu wykonał bym nieco inaczej. Na wstępie obliczył bym chłonność samej włókniny bez modyfikacji. Należy pamiętać o histerezie wilgotności materiałów, która może być znaczna.*
46. Str. 68. *„PDMAEMA wyróżnia się na tle innych polimerów dzięki...” – akapit ten jest powtórzeniem informacji szeroko przedstawionych w części literaturowej.*
47. Str. 77. *Tabela 11 to praktycznie powtórzenie tabeli 7. Czy to znaczy, że pomiary potwierdziły wcześniejszą wiedzę?*
48. Str. 78. *Tabela 12 jest powielona z tabeli 8.*
49. Str. 78. *„Rzeczywiste naniesienie polimeru na włókniny PLA ukształtowało się na podobnym poziomie (ok. 1,4%). Włóknina PLA charakteryzowała się wysoką sztywnością, wynikającą z jej zwartej struktury. Taki układ włókien sprzyjał osadzeniu modyfikatora na powierzchni włókniny. Jednakże roztwór polimeru miał utrudnioną penetrację w głąb włókniny PLA, co skutkowało niższym stopniem naniesienia.” – sądzę, że wyjaśnienie tej kwestii jest chyba inne. Sztywność i zwartość włókniny nie powinna mieć wpływu na naniesienie. Nawet jak nanieślibyśmy roztwór na płytkę szklaną to efekt powinien być zbliżony do teoretycznego. Być może jest to związane z kondycjonowaniem włókniny przed i po naniesieniu. Wilgotność PLA mogła być „odliczona” od naniesienia.*
50. Str. 80 i 81. *Absorbancja na rys. 26 dla PDMAEMA ugrupowania z wiązaniem C=O przypada przy około 1730cm⁻¹, a na rysunku 28 to samo pasmo jest powyżej 1800cm⁻¹. Nie potrafię wyjaśnić tak wielkiego przesunięcia. Możliwy jest jedynie błąd przy obróbce grafiki i ustawienia skali.*

51. Str. 82. „Po pierwszym etapie modyfikacji polimerem, włókniny poddano analizie Skaningowej mikroskopii elektronowej, która pozwoliła na szczegółową ocenę zmian morfologicznych na powierzchni włókien.” – *odmiana.*
52. Str. 82. „Na obrazach włókien niemodyfikowanych nie zaobserwowano znaczących zmian (Rysunek 29 obrazy 1,2,3) natomiast dla włókien modyfikowanych (Rysunek 29 obrazy 1a,2a,3a) zdjęcia SEM potwierdzają, że proces modyfikacji wpłynął na topografię powierzchni włókien ~~powodując zauważalne zmiany w ich morfologii~~. Fragmenty włókien po modyfikacji sprawiają wrażenie pokrycia dodatkową warstwą, co sugeruje skuteczne osadzenie polimeru na ich powierzchni.” – *1. Jakie zmiany byłyby spodziewane na włókninach niemodyfikowanych? 2. Ta część zdania jest niepotrzebna. 3. To jest wniosek opisany językiem chyba zbyt potocznym. Można napisać na przykład: na powierzchni włókien po modyfikacji widoczne są zmiany wywołane naniesieniem polimeru.*
53. Str. 84. Rys. 30. *Naniesienie wykazane wagowo mieści się w okolicy 1.5% . Analiza EDX wskazuje na procentową zawartość azotu po naniesieniu na poziomie około 25%. Wynik jest efektem powierzchniowego efektu emisji promieniowania charakterystycznego. Na pewno nie jest to wynik dla całej włókniny czy też włókien co sugeruje Doktorantka. Nieco bardziej wiarygodne są wyniki dla PP.*
54. Str. 86. „Sygnał tlenu, obecny w widmie próbki 3a, może pochodzić z adsorpcji cząsteczek tlenu z otoczenia. Może to być wynikiem kontaktu próbki z powietrzem podczas przechowywania, przygotowania lub analizy” – *jak mi się wydaje, tlen jest integralnym budulcem PDMAEMA i można się tylko zastanawiać, dlaczego jego sygnał nie jest dwukrotnie wyższy od sygnału azotu.*
55. Str. 86. „Dla włókien PLA (Rysunek 30b i 31b) zawartość azotu na poziomie około 10% potwierdza skuteczne wprowadzenie grup aminowych pochodzących od PDMAEMA na powierzchnię włókien.” – *jak wyjaśnić 10% zawartość azotu przy naniesieniu 2.5% polimeru, w którym azot stanowi ułamek masy?*
56. Str. 86. „W przypadku próbki 3a (PP+PDMAEMA) zawartość azotu wynosi 2,34%, co również świadczy o modyfikacji, jednak jej efektywność jest niższa niż dla włókien PLA.” – *wcześniejsze badania wagowe wskazują na zupełnie odwrotny efekt naniesienia. 1.5% dla PLA i 2.5% dla PP (około). Jak można to wyjaśnić? Czy do badań SEM + EDX wycinano fragmenty włókien i obserwowano tylko włókna warstwy zewnętrznej? W tym przypadku analiza ilościowa naniesienia nie jest miarodajna i wystarczyło się oprzeć jedynie na stwierdzeniu obecności polimeru modyfikującego.*
57. Str. 88. „charakter powierzchni mienił się na dodatni” – *ot literówka...*
58. Str. 88. „podczas gdy polipropylen o puchatej strukturze i ograniczonych interakcjach” – *polipropylen to polimer i nie słyszałem o puchatych strukturach polimerów. Zapewne chodziło o włókninę z PP?*

59. Str. 89. Rys. 33. *Graficzne przedstawienie elektronów w tym schemacie raczej nie odpowiada rzeczywistości. Natomiast pokazanie ich na poszczególnych orbitalach dało by „bardzo dziwny” obraz. Może lepiej odnieść się tylko do elektronów walencyjnych. Ponadto orbitale elektronowe to ściśle skwantowane obszary wokół jądra atomowego.*
60. Str. 89. „Kolejnym etapem prac badawczych (po naniesieniu na powierzchnię bioaktywnego polimeru PDMAEMA) było sieciowanie powstałych struktur roztworami metali dwuwartościowych.” – *dobrze byłoby zdecydować się raczej na kompleksowanie niż na sieciowanie. W prawdzie pewne efekty są podobne, jednakże przebieg reakcji chemicznej w obu przypadkach jest inny. Poza tym nie bardzo wiadomo jakie struktury są sieciowane. Kolejnych sformułowań zawierających słowo sieciowanie nie będę wymieniał.*
61. Str. 90. „Cynk (Zn) jest 23 pierwiastkiem pod względem zawartości w skorupie ziemskiej i odgrywa kluczową rolę w wielu dziedzinach życia. Jest czwartym najczęściej produkowanym metalem na świecie, ustępując jedynie żelazu, aluminium i miedzi” – *ten fragment tekstu nie jest konieczny. Ponadto tego rodzaju informacje lepiej opisać w przeglądzie literatury.*
62. Str. 91. „4.4.1.1 Analiza kompleksowania in situ przeprowadzona za pomocą Skaningowej mikroskopii elektronowej” – *chyba Doktorantka chciała napisać, że dokonano za pomocą SEM obserwacji powierzchni włókien po procesie kompleksowania. In situ tu akurat nie pasuje.*
63. Str. 91. Rys. 34. *Chyba w tym przypadku kompleksujemy PDMAEMA a nie włókniny.*
64. Str. 99. *Jak wspominałem wcześniej opis ilościowy wyników EDX jest wątpliwy i nie wnosi istotnych informacji do badań.*
65. Str. 110. *W jakim stopniu PDMAEMA jest rozpuszczalne w wodzie? Być może zaobserwowane struktury są efektem kompleksowania częściowo rozpuszczonego polimeru na powierzchni włókien?*
66. Str. 119. *Wiele z opisywanych informacji literaturowych w opisie badań powinno być zasygnalizowanych już na początku pracy. Czytelnik w nadmiarze informacji literaturowych gubi sedno wyników pracy Doktorantki.*
67. Str.122. Tab. 14. *Opis i zasadność kolumny 3 i 4 w tej tabeli zastanawiają czytelnika. I czy aby obie kolumny są potrzebne – bo przedstawiają ten sam wynik w promilach i w procentach.*
68. Str. 128. *Zastanawiam się nad zasadnością analizy termograwimetrycznej, która wykazuje początki rozkładu w temperaturach znacznie przekraczających przewidywane temperatury stosowania (aplikacji). Chyba, że przewidywana jest sterylizacja w np. 120C.?*

Doktorantka zwróciła uwagę na cytotoksyczność podobnych układów kompleksowych zaczerpniętą z literatury. Szkoda, że nie zostały wykonane podobne badania w stosunku do uformowanych układów. Czy aktywność biologiczna modyfikowanych włókien była badana też po czasie użytkowania lub konserwacji wyrobów? Czy są to wyroby przeznaczone do

jednorazowego użytku? Umieszczenie jonów metali w wyrobach będzie wpływało na utylizację wyrobów po procesie użycia na przykład w medycynie. Jak Doktorantka zapatruje się na te sugestie?

Podsumowanie.

Temat rozprawy doktorskiej i wszystkie podjęte działania empiryczne, analityczne i naukowe wpisują się doskonale we współczesne wyzwania medycyny w zakresie ograniczania skutków zakażeń wirusowych i powikłań bakteryjnych. Zbyt szerokie i niepotrzebne stosowanie antybiotyków doprowadza do kolejnych mutacji bakterii odpornych na standardowe procedury leczenia. Przewidywania i intuicja naukowa profesora dr hab. inż. Dawida Stawskiego i jego zespołu prowadzi do rozwiązań materiałowych, w których zadanie dezaktywacji mikroorganizmów będzie się odbywało na zasadzie bezpośrednich reakcji chemicznych z białkami mikroorganizmów. Oczywiście takie rozwiązania mogą być stosowane wyłącznie na zewnątrz organizmu. Wprowadzanie jonów metali jako czynników bioaktywnych jest szeroko opisywane w literaturze naukowej. Jednakże oddziaływania te mają również skutki uboczne. Zaproponowane przez Doktorantkę ograniczenie ruchliwości jonów przez ich zamknięcie w solach z układami koordynacyjnymi jest bardzo ciekawe i nie jest zbyt szeroko jest opisywane w tego rodzaju zastosowaniach. Mamy więc niewątpliwie nawiązanie do nowości naukowej rozprawy.

Wszystkie elementy rozprawy doktorskiej wpisują się w dyscyplinę inżynierii materiałowej, która zawiera w sobie rozwiązania podnoszące rozwój cywilizacji na wyższy poziom. Za taką też uważam niniejszą pracę.

Na uwagę zasługuje umiejętność Doktorantki do planowania, prowadzenia i interpretacji wyników badań zwłaszcza w bezpośrednim powiązaniu z różnymi wynikami analiz i pomiarów.

Merytoryczna ocena pracy jest więc jak najbardziej pozytywna.

Uwagi krytyczne (oczywiście podlegające polemice) są zawsze indywidualnym podejściem recenzenta do tekstu. Sposób opisu wyników oraz formułowanie wniosków uważam za poprawne a tekst czyta się płynnie i jest zbudowany logicznie. Oczywiście można zasugerować inną formę wypowiedzi lub użytych terminów. Znalezione przeze mnie

wątpliwe fragmenty tekstu w niewielkim stopniu wpływają na odbiór tekstu przez czytelnika. Być może większa uwaga Doktorantki pozwoliła by na uniknięcie powtórzeń w tekście. Pewnym zaskoczeniem jest pionowy tekst na niektórych stronach rozprawy, ale poza zaskoczeniem czytelnika jest merytoryczny.

Podsumowując moją recenzję chcę zaznaczyć, że wiele moich uwag ma charakter polemiczny i niekoniecznie muszą być właściwe i odpowiednie do recenzowanej pracy. Praca jest wartościowa nie tylko pod względem poznawczym ale przede wszystkim jest dowodem na umiejętności poruszania się w obszarze inżynierii materiałowej, a w tym w szczególności zrozumienia procesów i zależności w całym zakresie struktur materiałowych i technologii ich modyfikacji.

Po zapoznaniu się z pracą doktorską uważam, że rozprawa spełnia ustawowe wymogi stawiane doktorantom i określone w Ustawie z dnia 20 lipca 2018r. - Prawo o Szkolnictwie Wyższym i Nauce (Dz. U. z 2024r. poz. 1571 z późniejszymi zmianami.).

W związku z powyższym, zwracam się do Rady Dyscypliny Inżynierii Materiałowej Politechniki Łódzkiej o dopuszczenie Pani mgr inż. Marii Czajki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

z poważaniem

dr hab. inż. Włodzimierz Biniaś, prof. UBB