

Prof. dr hab. Jacek Ulański
Katedra Fizyki Molekularnej
Politechnika Łódzka
90-924 Łódź
ul. Żeromskiego 116

Łódź, 11. 09. 2024

Recenzja pracy doktorskiej
Modyfikacja Poliestrowych Materiałów Włóknistych
mgr Marii Svyntkivskiej

wykonanej w Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych
Polskiej Akademii Nauk w Łodzi.

Recenzowana praca doktorska była wykonana pod opieką dr hab. Tomasza Makowskiego, profesora Instytutu. Praca jest poświęcona wytwarzaniu, modyfikacji oraz badaniom właściwości włóknin z poliestrów otrzymywanych z naturalnych surowców: polilaktydu oraz poli(2,5-furanianu etylenu); włókniny wytwarzano metodą elektroprzędzenia z roztworu. Tematyka doktoratu jest aktualna i ważna, co nie jest zaskakujące, bo w Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych PAN w Łodzi zawsze realizowano badania na wysokim poziomie, wpisujące się w bieżące trendy badań.

Poliestry otrzymywane z naturalnych surowców, w szczególności polilaktyd, od wielu lat wzbudzają olbrzymie zainteresowanie, gdyż mogą w pewnym stopniu zastąpić polimery ropopochodne, a przy tym mogą być biokompatybilne i biodegradowalne. Należy jednak podkreślić, że mimo bardzo intensywnych badań i olbrzymiego postępu w zakresie metod wytwarzania poliestrów otrzymywanych z naturalnych surowców, stopień wykorzystania tych materiałów w praktyce jest ciągle stosunkowo niewielki. Aby rozszerzyć zakres ich zastosowań konieczne jest opracowanie nowych metod modyfikacji ich właściwości użytkowych i, uogólniając, taki był cel badań pani Marii Svyntkivskiej.

Recenzowana rozprawa doktorska oparta jest na zbiorze pięciu powiązanych tematycznie artykułów naukowych które ukazały się w recenzowanych czasopismach naukowych ujętych w wykazie opublikowanym przez Ministra Nauki. Zbiór publikacji poprzedzony jest obszernym, liczącym 57 stron opisem który ma układ klasycznego

doktoratu i zawiera część literaturową oraz część z wynikami własnymi i zaopatrzony jest w listę 172 cytowanych publikacji.

Przy opiniowaniu rozprawy doktorskiej opartej na cyklu publikacji które ukazały się w renomowanych czasopismach recenzent ma z jednej strony ułatwione zadanie, bo nie musi szczegółowo oceniać metodyki i wyników badań opisanych w poszczególnych publikacjach, gdyż przeszły one cykl recenzowania przez specjalistów powołanych przez redakcje czasopism. Z drugiej strony, gdy publikacje są wieloautorskie, a tak jest w tym przypadku, trudniej jest ocenić wkład Doktorantki w ich powstanie. Załączone oświadczenia współautorów są ogólnikowe, można z nich dowiedzieć się kto jakie badania wykonał, ale nie pozwala to ocenić zdolności Doktorantki do formułowania koncepcji i planu badań, analizy wyników oraz wyciągania wniosków. W tym zakresie istotną wagę należy przypisać opisowi jakim opatrzone jest cykl publikacji. Jak wspomniałem powyżej, pani Mariia Svyntkivska napisała stosunkowo długi opis, który od strony edytorskiej jest przygotowany starannie. Tekst jest napisany poprawnym językiem, poszczególne zagadnienia są prezentowane w sposób przejrzysty, a całość czyta się z zainteresowaniem. Zauważyłem jedynie niewiele błędów literowych, których nie będę wymieniał.

Badania zrealizowane przez panią Svyntkivską miały charakter badań zarówno podstawowych jak i aplikacyjnych i zorientowane były na uzyskanie nowych materiałów o właściwościach umożliwiających ich zastosowanie w praktyce. Cykl publikacji obejmuje szeroki zakres działań naukowych, od syntezy nowych materiałów, poprzez różne metody ich przetwarzania i modyfikacji, do badania ich struktury i właściwości.

Przegląd stanu wiedzy, zawarty na 10 stronach w rozdziale 1. *Wprowadzenie*, dokumentuje dobrą znajomość Doktorantki aktualnej literatury dotyczącej tematyki doktoratu, a większość cytowanych publikacji ukazała się w ostatnich latach. Cytowanych jest niemal 160 prac, więc siłą rzeczy w tak krótkim tekście wiele tych prac jest cytowanych seryjnie, co w pewnym stopniu obniża wartość przeglądu literatury i utrudnia ocenę jego kompletności i adekwatności, ale sytuację ratuje fakt podania w spisie literatury tytułów publikacji.

W rozdziale 2. *Cel pracy* Doktorantka przedstawiła cząstkowe cele badań opisanych w poszczególnych publikacjach cyklu i opisała w skrócie jakie badania

zostały wykonane, aby te cele osiągnąć. Szkoda, że w niedostatecznym stopniu odwołała się do stanu wiedzy, aby uzasadnić potrzebę przeprowadzenia tych badań i tylko w dwóch przypadkach podkreśliła elementy nowości: przy omawianiu publikacji III (skrystalizowane włókniny polilaktydów) oraz publikacji IV (elektroprzędzenie włókien poli(2,5-furany etylenu) z roztworu). Natomiast takie uzasadnienia zawarte są w publikacjach.

Główny rozdział opisu, 3. *Wyniki badań*, składa się z dwóch podrozdziałów, 3.1. *Część doświadczalna* oraz 3.2. *Wyniki badań i ich omówienie*. W podrozdziale 3.1. opisane są materiały użyte do badań, podstawy techniki elektroprzędzenia, zastosowane sposoby modyfikacji włókien oraz metody charakteryzowania ich struktury i właściwości. Podrozdział 3.2. podzielony jest na pięć kolejnych podrozdziałów, odpowiadających poszczególnym publikacjom cyklu.

W przypadku pierwszej publikacji dotyczącej elektroprzędzonych antybakteryjnych włókien polilaktydów zawierających kwercetynę, za najważniejszy wynik uznaję określenie jaki wpływ na proces elektroprzędzenia włókien ma masa cząsteczkowa polimeru. Z punktu widzenia praktycznego cenne jest też wykazanie, że jeśli uzyskany funkcjonalny polimer ma zbyt niską masę molową, to można uzyskać metodą elektroprzędzenia funkcjonalne włókna z jego udziałem przez zmieszanie go z polilaktydem o wyższej masie molowej.

Druga publikacja poświęcona jest próbom uzyskania wytrzymałych mechanicznie kompozytowych włókien polilaktydowych zbudowanych z poli-L-laktydu z dodanymi wielościennymi nanorurkami węglowymi albo polisilseskwioksanem z metoksykarbonylowymi grupami bocznymi. Wnikliwe i wszechstronne badania struktury i właściwości wytworzonych kompozytowych włókien pozwoliły na wykazanie, że podniesienie ich wytrzymałości mechanicznej wynika z lepszej orientacji łańcuchów polimeru we włóknach w porównaniu z czystym poli-L-laktydem. W pracy przedstawiono hipotezy wyjaśniające dlaczego wprowadzenie użytych dodatków polepsza orientację łańcuchów poli-L-laktydu, które nie są dla mnie do końca przekonujące i liczę, że na obronie pracy doktorskiej Doktorantka rozwieje moje wątpliwości. Rodzi się także pytanie, czy efekt lepszej orientacji łańcuchów poli-L-laktydu nie można wywołać przez dobór odpowiedniego rozpuszczalnika, bez wprowadzania domieszek.

Wielościennie nanorurki węglowe zostały też wykorzystane do nadawania włókninom polilaktydowym właściwości przewodzenia prądu elektrycznego, co jest opisane w trzeciej publikacji cyklu. Elementem nowości w tych badaniach, wskazanym przez Doktorantkę, jest zbadanie jak skrzystalizowanie włókien polilaktydów wpływa na efektywność zwiększania przewodnictwa włókien przez nanoszenie nanorurek węglowych dwiema różnymi metodami. Zbadano także jaki wpływ ma wzrost chropowatości włókien wywołany trawieniem. Wszechstronne badania struktury i morfologii wytworzonych i modyfikowanych włókien pozwoliły na wyjaśnienie zaskakującego efektu, że wzrost chropowatości miał przeciwny wpływ na przewodnictwo włókien przy zastosowaniu dwóch metod nanoszenia nanorurek węglowych – przez napawanie lub zanurzanie w wodnej zawieszynie nanorurek węglowych. Wyniki przedstawione w tej pracy uważam za bardzo cenne z punktu widzenia praktycznego.

Dwie ostatnie publikacje z cyklu dotyczą wytworzenia włókien z poli(2,5-furanianu etylenu) oraz zbadaniu ich właściwości i możliwości modyfikacji tych właściwości. Istotnym aspektem nowości badań opisanych w tych publikacjach jest wytworzenie po raz pierwszy włókien z poli(2,5-furanianu etylenu) metodą elektroprzędzenia z roztworu. Określono warunki wytwarzania włókien z włóknami o różnej średnicy i zbadano zależność właściwości mechanicznych włókien od średnicy włókien. Ważnym wynikiem z punktu widzenia możliwych zastosowań biomedycznych włókien z poli(2,5-furanianu etylenu) jest wykazanie, że nie są cytotoksyczne. Opracowano także metodą wprowadzania cząstek srebra do tych włókien, dzięki czemu stały się bakteriobójcze. Te dwie publikacje oceniam wysoko, ze względu na oryginalność oraz duży potencjał aplikacyjny.

Ostatni rozdział opisu, zatytułowany „Podsumowanie i wnioski”, liczy ponad cztery strony i zawiera szczegółowe wyliczenie uzyskanych wyników, natomiast w mojej opinii brakuje w nim uogólnionych wniosków. Szkoda, że Doktorantka nie wypunktowała tutaj, które z uzyskanych wyników uważa za szczególnie cenne i co nowego wniosły one do ogólnej wiedzy o poliestrach otrzymywanych z naturalnych surowców. Byłoby także interesujące, gdyby Doktorantka przedstawiła tutaj swoją opinię, które z opracowanych nowych materiałów mają największe szanse na zastosowanie w praktyce.

W podsumowaniu pragnę podkreślić, że wskazane w recenzji niedociągnięcia i uwagi krytyczne mają drugorzędne znaczenie, dotyczą głównie redakcji opisu cyklu publikacji i nie mają wpływu na moją wysoką ocenę wyników badań opisanych w recenzowanej pracy doktorskiej. Stwierdzam, że rozprawa doktorska pani Marii Svyntkivskiej pt. „Modyfikacja poliestrowych materiałów włóknistych” spełnia wymagania stawiane pracom doktorskim określone w *„Ustawie o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki z dnia 14 marca 2003 r., z późniejszymi zmianami”* i zgłaszam wniosek o dopuszczenie pani Marii Svyntkivskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Jednocześnie, biorąc pod uwagę wysoki poziom naukowy tej rozprawy i wskazane w recenzji osiągnięcia, zgłaszam wniosek o uznanie tej pracy doktorskiej jako wyróżniającej się.

Prof. dr hab. Jacek Ulański