



**POLITECHNIKA
GDAŃSKA**

WYDZIAŁ CHEMICZNY

Gdańsk, 31.05.2023 r.

Politechnika Gdańska

Wydział Chemiczny

ul. G. Narutowicza 11/12

80-233 Gdańsk

dr hab. inż. Justyna Kucińska-Lipka, prof. PG

tel. 668376436

e-mail: juskucin@pg.edu.pl

Recenzja

rozprawy doktorskiej mgr Katarzyny Węgrzynowskiej-Drzymalskiej

„Filmy chitozano-żelatynowe modyfikowane nanokrystalicznymi czynnikami sieciującymi jako potencjalne materiały opatrunkowe.”

1. Uwagi ogólne

Praca doktorska dotyczy badań prowadzonych w celu uzyskania nowych materiałów opatrunkowych na urazy skóry, szczególnie te trudno gojące się, gdyż z uwagi na skomplikowane ich leczenie, często bardzo bolesne, długotrwałe i drogie, wymagane jest zastosowanie odpowiednich, niestandardowych opatrunków. Obecnie komercyjnie stosowane materiały opatrunkowe wykonane z bawełny nie mają działania przeciwdrobnoustrojowego, oraz nie zapewniają odpowiedniej wilgotności rany umożliwiającej przyspieszenie procesu jej gojenia. Dlatego też istnieje konieczność dalszego rozwoju badań nad innowacyjnymi materiałami opatrunkowymi zarówno na bazie polimerów syntetycznych jak i naturalnych, których właściwości mechaniczne podnoszone są poprzez zastosowanie procesów sieciowania układów. Oczywiście istnieją prace dotyczące wytwarzania opatrunków na bazie sieciowanych polimerów naturalnych, jednak Doktorantka zaproponowała w rozprawie doktorskiej nowe i innowacyjne podejście wykorzystujące nanokrystaliczne polisacharydy dialdehydowe, które stanowią nową klasę czynników sieciujących układów polimerowych.



Doktorantka zaproponowała związki sieciujące i przeprowadziła pełną charakterystykę uzyskanych, usieciowanych za pomocą modyfikowanych nanokrystalicznych polisacharydów materiałów biopolimerowych i oceniła możliwości ich zastosowania jako potencjalnych materiałów opatrunkowych.

Rozprawa doktorska napisana jest w sposób tradycyjny, składająca się z dwóch głównych części tj. części teoretycznej i części eksperymentalnej, razem rozprawa liczy 209 stron, gdzie zawarte jest 113 rysunków, 13 tabel oraz 300 pozycji literaturowych.

Część teoretyczna składa się z 3 głównych rozdziałów, natomiast część eksperymentalna składa się z 7 rozdziałów w których zawarty jest cel i zakres badań, ponadto w pracy zawarty jest rozdział poświęcony na wyniki, podsumowanie i wnioski. Ponadto praca zawiera streszczenie w języku polskim i angielskim.

Praca napisana jest w sposób klarowny i nie budzi zastrzeżeń pod względem edycyjnym i merytorycznym, każdy rozdział składa się z podrozdziałów, w których opisano szczegółowo zagadnienia główne.

2. Cel rozprawy i zadania szczegółowe

Główny cel rozprawy został określony jako: synteza nanokrystalicznych polisacharydów takich jak: skrobia i celuloza, a następnie ich utlenienie do materiałów dialdehydowych oraz sprawdzenie czy uzyskane w ten sposób modyfikowane biopolimery mogą stanowić innowacyjne i efektywne czynniki sieciujące.

Osiągnięcie celu głównego wymagało zrealizowania zadań szczegółowych takich jak:

- otrzymanie nanokrystalicznych polisacharydów metodą hydrolizy kwasowej, która prowadzi do usunięcia części amorficznej polisacharydu.
- poddanie reakcji utleniania za pomocą jodanu (VII) sodu otrzymanych związków w celu utworzenia grup aldehydowych przy drugim i trzecim atomie węgla w pierścieniu piranozy.
- określenie wpływu ilości (5,10 i 15%) dodawanych czynników sieciujących na właściwości końcowe otrzymanych biomateriałów.
- aplikacja otrzymanych, nanokrystalicznych polisacharydów dialdehydowych do modyfikacji materiałów chitozanowo-żelatynowych.



- pełna charakterystyka uzyskanych, usieciowanych za pomocą modyfikowanych nanokrystalicznych polisacharydów materiałów biopolimerowych i ocena możliwości ich zastosowania jako potencjalnych materiałów opatrunkowych.
- sprawdzenie możliwości zastosowania otrzymanych filmów biopolimerowych jako potencjalnych materiałów opatrunkowych poprzez zbadanie przepuszczalności tlenu oraz pary wodnej.
- określenie właściwości antyoksydacyjne, przeciwzapalnych i zdolności adsorpcyjnych usieciowanych materiałów.

Cel rozprawy doktorskiej oraz zadania szczegółowe zostały sformułowane jasno i klarownie, a badania wykonane w ramach tych zadań nie budzą większych zastrzeżeń. Wątpliwości moje skierowane są na rodzaj (czemu ten konkretny wybór rodzaju skrobi) i ilość czynnika sieciującego, Doktorantka w Swojej rozprawie podała zbyt mało przesłanek do wyboru takich konkretnych ilości, a wiadomo, że dobór czynnika sieciującego musi być zadany konkretnymi wyliczeniami lub poparty badaniami eksperymentalnymi udawadniającymi zakres stosowania, w związku z powyższym jakimi przesłankami kierowała się w tym wyborze Doktorantka. Ponadto, również wybór substancji sieciujących nie jest jednoznaczny, czy wynika ze względów ekonomicznych, właściwości biologicznych czy też budowy chemicznej. Na pewno w publicznej obronie będzie trzeba wyjaśnić te wybory.

3. Krótkie omówienie rozprawy doktorskiej

Prace badawcze w ramach przewodu doktorskiego prowadzone etapowo, a ich realizacja doprowadziła do osiągnięcia zamierzonego celu. Przeprowadzone prace eksperymentalne poprzedzone zostały dość krytycznym przeglądem literatury przedmiotu, gdzie Doktorantka opisała m. in.: Etapy gojenia się ran, w tym klasyfikację opatrunków na rany, materiały stosowane do produkcji opatrunków: polimery naturalne (Chitozan, Alginian sodu, Celuloza, Skrobia, Kwas hialuronowy, Żelatyna, Karagen, Ulvan, Fibroina jedwabiu i Kolagen) oraz polimery syntetyczne (Poli(alkohol winylowy), Poli(glikol etylenowy), Poli(kwas metakrylowy, Polilaktyd, Poliuretany, Poliwinylpiperolidon), a także proces sieciowania.

Należy w tym miejscu podkreślić, że część teoretyczna była napisana dobrze, szczegółowo, a konstrukcja pracy wprowadza stopniowo w zagadnienia badawcze. Mimo, iż w pierwszym odczuciu umieszczenie w osobnym rozdziale mieszanin dwuskładnikowych z



polimerów naturalnych wydawało się niewłaściwym, to po przeczytaniu całej części teoretycznej stanowiło jednak element klarowności i podkreślenia tematyki badawczej.

Prace badawcze obejmowały natomiast: syntezę nanokrystalicznych polisacharydów, syntezę nanokrystalicznych polisacharydów dialdehydowych, wytwarzanie filmów chitozanowo-żelatynowych sieciowanych nanokrystalicznymi czynnikami sieciującymi, charakterystykę nanokrystalicznych dialdehydowych czynników sieciujących oraz charakterystykę usieciowanych filmów chitozanowo-żelatynowych. Badania zostały przeprowadzone w sposób przemysłany a rezultaty badań podparte wieloma technikami analitycznymi.

Pozyskana wiedza i informacje z tych badań pozwoliły osiągnąć postawiony cel rozprawy doktorskiej.

4. Ocena merytoryczna rozprawy doktorskiej

Tematyka pracy doktorskiej jest ciekawa i ważna z punktu widzenia pozyskania informacji na temat nowych materiałów mogących mieć potencjalne zastosowanie jako materiały opatrunkowe na trudnogojące się rany. Najważniejszym elementem rozprawy, podlegającym szczegółowej ocenie są wyniki badań przedstawione w rozprawie doktorskiej. Wyniki powinny stanowić oryginalne rozwiązanie postawionego problemu naukowego. Z pełnym przekonaniem mogę stwierdzić, że przedstawione wyniki prac badawczych spełniają powyższy warunek i wskazują na umiejętność samodzielnego prowadzenia badań naukowych. Wniosek ten uzasadnia: opis prowadzonych badań, dyskusja wyników oraz sformułowane konkluzje, które potwierdziły właściwe zaplanowanie a także wykonanie prac eksperymentalnych doprowadzając Doktorantkę do realizacji głównego celu rozprawy doktorskiej.

Przedstawione w recenzowanej pracy doktorskiej rezultaty badań wnoszą wg mnie elementy nowości w rozwoju nauki dotyczącej biomateriałów do zastosowań medycznych. Do najważniejszych osiągnięć Doktorantki zaliczyłabym:

1. otrzymanie nanokrystalicznych polisacharydów (skrobi oraz celulozy z włókien i mikrokryształicznej celulozy) metodą hydrolizy kwasowej, które posłużyły do otrzymania czynników sieciujących za pomocą reakcji selektywnego utleniania jodanem (VII) sodu i ich szczegółowe scharakteryzowanie poprzez określenie struktury chemicznej metodą spektroskopową (ATR-FTIR), morfologię powierzchni



- przy użyciu skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM), stabilność termiczną, rozmiar nanokryształów oraz ilość grup aldehydowych w czynnikach sieciujących, uporządkowanie makrocząsteczek w uzyskanych materiałach.

2. modyfikację filmów chitozanowo-żelatynowych otrzymanymi związkami i charakterystyka usieciowanych filmów chitozanowo-żelatynowych pod kątem potencjalnego zastosowania jako opatrunki na rany, poprzez wyznaczenie przepuszczalność pary wodnej oraz tlenu, gęstość pozorną, stopień pęcznienia oraz degradacji hydrolitycznej, właściwości antyoksydacyjne oraz przeciwzapalne, ilość związanej albuminy surowicy krwi ludzkiej, a także toksyczność uzyskanych materiałów, właściwości mechanicznych oraz hydrofilowość sieciowanych filmów.

Do przedstawionych wyników w pracy mam jednak kilka uwag i komentarzy, które nie wpływają znacząco na moja ogólną ocenę rozprawy doktorskiej:

1. Czym podyktowany był wybór skrobi kukurydzianej – czemu ten rodzaj skrobi czym się różni od skrobi np. ziemniaczanej czy ryżowej?
2. Czy zawartość wody w skrobi była oznaczana?
3. Czy zawartość amylozy i amylopektyny została oznaczona w skrobi? Czy znany jest ich stosunek w używanej skrobi i czy może on mieć wpływ na właściwości końcowe produktu?
4. Na stronie 83 Doktorantka napisała „Granulki skrobi kukurydzianej poddane działaniu kwasu zostały rozdrobnione do postaci nanokryształów o małych, nieregularnych kształtach i większych sześciennych agregatach”- proszę podać wielkość nanokryształów.
5. Na stronie 85 Doktorantka napisała „Można zauważyć, że proces utlenienia spowodował zwiększenie rozmiaru nanokryształów skrobi dialdehydowej. Są to wyniki odwrotne do tych, które przedstawili Chen i inni [198]”- czemu otrzymano odwrotną zależność?
6. Na stronie 88 Doktorantka napisał „Morfologia uzyskana przez ten zespół badawczy była odmienna od otrzymanych przeze mnie struktur NDAS.”- czym podyktowana jest różnica kształtu?
7. Czy możliwe jest zastosowanie celulozy bakteryjnej do opisywanych badań i czym był podyktowany wybór tego rodzaju celulozy?
8. Jak dobrano ilość środka sieciującego czemu tylko wartości 5,10 i 15% użyto do badań?
9. W tabeli 12 wyniki są w niektórych przypadkach zbliżone ile powtórzeń wykonano i jakie jest odchylenie w prezentowanych wynikach?

Inne drobne uwagi oraz komentarze zostały zawarte w punkcie "Ocena formy redakcyjnej rozprawy".



5. Ocena formy redakcyjnej rozprawy

Mimo należytej staranności Doktorantka nie ustrzegła się błędów edytorskich, stylistycznych czy drobnych merytorycznych. Poniżej przedstawione są przykłady wymienionych błędów:

1. Doktorantka często używa określeń świetne właściwości, małe cząsteczki, np. str. 9, 83, 92,- zamiast używać określeń bardziej wymiernych np. używając konkretnych wartości te określenia są bardzo subiektywne
2. Doktorantka opisując odniesienia literaturowe pisze, iż właściwości są wyższe, ale nie podaje informacji względem czego np. str. 42 - Materiały o różnej zawartości bentonitu charakteryzowały się wzmocnioną wytrzymałością na rozciąganie, lepszą porowatością, dużym stopniem pęcznienia i odpowiednią przenikalnością pary wodnej. „
3. str. 43, "... Dlatego bezpieczną alternatywą dla wytwarzania dwuskładnikowych kompozytów jest mieszanie w postaci roztworów, chociaż mogą się tu pojawiać problemy z doбором odpowiednich rozpuszczalników....", co to oznacza? co Doktorantka miała na myśli? Jakie problemy i od czego zależą?

Reasumując należy to jeszcze raz podkreślić pod względem edytorskim, szaty graficznej, piśmiennictwa przedstawioną pracę do recenzji należy ocenić pozytywnie.

6. Podsumowanie recenzji

Na zakończenie recenzji chciałabym podkreślić, że rozprawa doktorska mgr Katarzyny Węgrzynowskiej-Drzymalskiej „Filmy chitozanowo-żelatynowe modyfikowane nanokrystalicznymi czynnikami sieciującymi jako potencjalne materiały opatrunkowe”, przedstawia znaczącą wartość naukową oraz w pewnym sensie aplikacyjną co jest szczególnie ważne przy awansie naukowym na stopień doktora nauk technicznych. Moja ostateczna ocena rozprawy doktorskiej Pani mgr Katarzyny Węgrzynowskiej-Drzymalskiej jest jednoznacznie pozytywna. Otrzymane wyniki badań wzbogacają wiedzę na temat biomateriałów sieciowanych mających zastosowanie jako opatrunki medyczne. Doktorantka wykazała się umiejętnością posługiwania się nowoczesną aparaturą analityczną, planowaniem badań, dyskusją uzyskanych wyników oraz sformulowaniem poprawnych konkluzji.

Uważam że rozprawa doktorska spełnia ustawowe i zwyczajowe wymogi stawiane doktorantom określone w Ustawie z dnia 20 lipca 2018 r. – Prawo o szkolnictwie wyższym



i nauce (Dz. U. z 2022 r., poz. 574 z późn. zm.). W związku z powyższym zwracam się do Rady Dyscypliny Nauk Chemicznych Wydziału Chemii Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu o dopuszczenie Pani mgr Katarzyny Węgrzynowskiej-Drzymalskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Jednocześnie z uwagi, iż praca posiada szczególne walory poznawcze, użytkowe i aplikacyjne oraz na bardzo wysoki poziom, biorąc pod uwagę rangę rozwiązywanego problemu oraz zakres i jakość przeprowadzonych badań (opisane w powyższej recenzji), wnioskuję do Rady Dyscypliny Nauk Chemicznych Wydziału Chemii Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu o wyróżnienie rozprawy doktorskiej Pani mgr Katarzyny Węgrzynowskiej-Drzymalskiej.

POLITECHNIKA GDAŃSKA
WYDZIAŁ CHEMICZNY
Katedra Technologii Polimerów
Kucińska-Lipka
dr hab. inż. Justyna Kucińska-Lipka,
prof. uczelni

