



Poznań, 14.12.2025 r.

dr hab. Radosław Mrówczyński, prof. UAM
Wydział Chemii UAM
ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8
61-614 Poznań
www.antlab.amu.edu.pl

RECENZJA

Rozprawy doktorskiej **mgr inż. Grzegorza Przesławskiego** pt. "Projektowanie i otrzymywanie funkcjonalnych polimerów gwiazdzistych o działaniu antybakteryjnym i kontrastującym do modyfikacji cementów kostnych" napisanej pod kierunkiem dr hab. inż. Agnieszki Marcinkowskiej, prof. PP oraz dr inż. Katarzyny Szcześniak.

PODSTAWA: Uchwała Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Politechniki Poznańskiej z dnia 07.10.2025 r. RD-12/3/2025 oraz pismo Pani Dziekan Wydziału Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej prof. dr hab. inż. Ewy Kaczorek

PODSTAWA PRAWNA: zgodność z elementami art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 roku Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce

1. TEMATYKA PRACY

Biomateriały stanowią jedną z najszybciej rozwijających się i najbardziej interdyscyplinarnych dziedzin współczesnej nauki, łącząc w sobie chemię, inżynierię materiałową, biologię oraz medycynę. Współczesne podejście do ich projektowania wykracza daleko poza klasyczne wymagania dotyczące biouzgodności i trwałości, obejmując również nadawanie materiałom dodatkowych funkcji, takich jak kontrolowane uwalnianie substancji aktywnych, aktywność antybakteryjna czy możliwość obrazowania z wykorzystaniem metod diagnostycznych, m.in. MRI i CT.

Szczególne miejsce wśród biomateriałów zajmują cementy kostne, które od dekad znajdują szerokie zastosowanie w praktyce klinicznej, zwłaszcza w ortopedii i traumatologii. Klasyczne cementy kostne, najczęściej oparte na poli(metakrylanie metylu), charakteryzują się dobrą wytrzymałością mechaniczną, łatwą aplikacją oraz krótkim czasem wiązania, co ugruntowało ich pozycję w medycynie. Jednocześnie materiały te wykazują istotne

ograniczenia, takie jak słaba adhezja do tkanek oraz wysoka temperatura polimeryzacji, mogąca prowadzić do uszkodzenia otaczających tkanek i utrudniać integrację implantu z organizmem.

W świetle współczesnych wymagań stawianych biomateriałom, w tym cementom kostnym, coraz większego znaczenia nabierają strategie ich modyfikacji, prowadzące do nadania im nowych, zaawansowanych funkcji bez pogorszenia właściwości mechanicznych i parametrów utwardzania. W ten nurt badań wpisuje się tematyka rozprawy doktorskiej mgr inż. Grzegorza Przesławskiego, koncentrująca się na projektowaniu i zastosowaniu funkcjonalnych polimerów gwiazdzistych do modyfikacji cementów kostnych. Podjęty temat jest aktualny i jednoznacznie wpisuje się w światowe trendy badań w obszarze technologii chemicznej i biomateriałów.

2. OCENA MERYTORYCZNA

Recenzowana praca przygotowana jest w formie klasycznej rozprawy doktorskiej. Zbudowana jest z pięciu zasadniczych rozdziałów. W pierwszej części autor przedstawia wstęp do pracy wraz z opisem teoretycznym, niezbędnym do zagłębienia się w tematykę związaną z cementami kostnymi, a w szczególności akrylowymi cementami kostnymi i ich właściwościami. Szczegółowo omówione zostały kluczowe parametry fizyczne materiałów oraz sposoby modyfikacji cementów na bazie polimerów akrylanowych.

Część druga została sformułowana przez autora jako cele pracy w kontekście przedstawionego stanu wiedzy. W trzeciej części Doktorant przedstawił szczegółowy opis przeprowadzonych eksperymentów oraz wykorzystanych odczynników i aparatury użytej w badaniach. Co ciekawe, w tej części pan mgr inż. Grzegorz Przesławski jako drugi punkt opisał otrzymane wyniki i przedyskutował je w świetle dostępnej literatury. Osobiście tę część pracy przedstawiłbym jako osobny punkt, jednak taki sposób prezentacji akceptuję i nie zmienia on odbioru pracy przez czytelnika.

Czwarta część stanowi podsumowanie wyników. Ostatnim głównym punktem pracy jest bibliografia, obejmująca ponad 300 pozycji literaturowych, głównie opartych na doniesieniach z czasopism o międzynarodowym zasięgu. Nie zauważyłem w tej części rażących błędów ani uchybień edycyjnych. Przedstawiona przez Doktoranta literatura odnosi się do stosunkowo nowych doniesień z lat 2012–2024. Autor nie zapomniał również o nieco starszych, ale kluczowych publikacjach, istotnych dla omawianej tematyki badawczej.

Całość zakończona jest spisem rysunków i tabel oraz podsumowaniem dorobku Doktoranta. W tym miejscu muszę nadmienić, że przed zasadniczymi częściami pracy Autor umieścił spis skrótów wykorzystywanych w dysertacji. Jest to o tyle istotne, że recenzowana

rozprawa jest bardzo obszerna i liczy blisko 300 stron, a wykaz skrótów jest pomocny w nawigowaniu poprzez część wynikową i dyskusję.

Praca jest napisana niezwykle starannie i nie zauważyłem poważnych błędów językowych, pisarskich ani błędów edycyjnych, co przy tak rozbudowanym tekście zasługuje na szczególne podkreślenie i wyróżnienie.

W punkcie II swojej dysertacji Doktorant sformułował pięć hipotez badawczych. W kontekście przedstawionego stanu wiedzy są one jak najbardziej zasadne i w większości poprawnie sformułowane. W przedstawionej do oceny rozprawie Autor przedstawił następujące założenia. Po pierwsze, modyfikacja cementów kostnych odpowiednio zaprojektowanymi polimerami gwiazdzistymi pozwoli na otrzymanie materiałów o silniejszym i przedłużonym działaniu antybakteryjnym. Wprowadzenie polimerów gwiazdzistych zawierających jony gadolinu pozwoli na nadanie materiałom właściwości kontrastujących w MRI, natomiast dodatek polidopaminy poprawi ich biogodność oraz zapewni efektywne uwalnianie substancji czynnej z cementu. Autor postuluje także, że enkapsulowanie eugenolu w polimerach gwiazdzistych pozwoli ograniczyć jego negatywny wpływ na stabilność cementów kostnych, a wszystkie otrzymane materiały będą spełniały wymagania normy ISO 5833:2002.

Do przedstawionych hipotez badawczych Autor przedstawił jasny i szczegółowy plan badań, którego budowa nie budzi zastrzeżeń.

Jedyną uwagą jaką mam do tej części, to sposób sformułowania pierwszej hipotezy badawczej. Autor pisze: „Pierwsza z nich zakłada, że zastosowanie polimerów i monomerów o odpowiedniej budowie i stężeniu, w tym stężeniu składników systemu inicjującego redoks, pozwoli otrzymać cement kostny o odpowiednich właściwościach”, nie precyzując, jakie właściwości ma na myśli, co utrudnia weryfikację przedstawionej hipotezy.

Dlatego proszę, aby Doktorant odniósł się do tego zagadnienia podczas publicznej obrony i przedstawił, które właściwości fizyczne cementów kostnych uznaje za „odpowiednie”.

Część metodyczna rozprawy zawiera spis wykorzystanych odczynników oraz szczegółowy opis procedur, pozwalający na ich odtworzenie, a także zestawienie technik analitycznych zastosowanych do scharakteryzowania otrzymanych polimerów gwiazdzistych oraz cementów kostnych. Do głównych metod badawczych wykorzystywanych przez Doktoranta należały pomiary dynamicznego rozpraszania światła (DLS), spektroskopia UV–Vis, różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC), skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM) oraz transmisyjna mikroskopia elektronowa (TEM). Zastosowano również obrazowanie z wykorzystaniem magnetycznego rezonansu (MRI) przy czym w pracy brak polskiego rozwinięcia nazwy tej techniki, a także spektroskopię w podczerwieni (FTIR) oraz spektroskopię magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR).

We współpracy, z innymi badaczami, Autor zaprezentował również wyniki badań antybakteryjnych oraz ocenił toksyczność wybranych materiałów, stosując test WST-1 dla wyselekcjonowanych materiałów na bazie polidopaminy. Uważam jednak, że dobór modelu biologicznego nie jest optymalny z punktu widzenia planowanych zastosowań klinicznych i proszę o wyjaśnienie, czym kierował się Autor przy wyborze linii HepG2, będącej linią komórkową raka wątrobowokomórkowego, do przeprowadzenia tych badań.

Jak według Doktoranta należałoby podejść do oceny toksyczności otrzymanych materiałów?

W tym miejscu, z obowiązku recenzenckiego, muszę również zauważyć jedną z nielicznych lecz uporczywie powtarzających się literówek. Autor w kilku miejscach dysertacji używa błędnie nazwy linii komórkowej i stosuje zapis Hep2G zamiast HepG2.

W kolejnej części rozprawy pan mgr inż. Grzegorz Przesławski opisuje syntezę pochodnych antybiotyku ampicyliny oraz eugenolu, pozwalających na ich wbudowanie w strukturę polimerów gwiazdzistych. Zaproponowane ścieżki syntezy pochodnych są właściwe i zgodne z szeroko stosowanymi podejściami w chemii polimerów oraz chemii organicznej. Otrzymane produkty zostały szczegółowo scharakteryzowane z wykorzystaniem metod jedno- i dwuwymiarowych magnetycznego rezonansu jądrowego. Dla zsyntetyzowanych pochodnych eugenolu czy pochodnej ampicyliny nie ma w pracy przedstawionej pełnej charakterystyki oraz brak jest przypisania integracji poszczególnym sygnałom w widmach ^1H NMR (np. Rys. 12, strona 100 czy Rys. 7, strona 97), co jest podstawą w badaniach strukturalnych nowych związków organicznych. Rodzi się również pytanie, czy w tym przypadku wykorzystano spektrometrię mas? Jeśli nie, to dlaczego?

Zsyntetyzowane struktury zostały następnie wykorzystane do syntezy polimerów gwiazdzistych z wykorzystaniem metody ATRP i scharakteryzowane za pomocą adekwatnie dobranych metod analitycznych, takich jak chromatografia żelowa, spektroskopia NMR, FTIR oraz DLS. Przedstawione wyniki jednoznacznie potwierdzają powodzenie przeprowadzonych reakcji oraz wprowadzenie kluczowych modyfikacji strukturalnych. Dla wybranych polimerów przeprowadzono także badania aktywności przeciwdrobnoustrojowej w celu potwierdzenia i oceny ich właściwości w tym zakresie przed wprowadzeniem ich do cementów kostnych.

Polimery gwiazdziste na bazie poli(metakrylanu metylu) zostały przez Autora wykorzystane do kompleksowania eugenolu oraz ryfampicyny. Ciekawym podejściem było zastosowanie w syntezie polimeru gwiazdzistego DMAEMA (metakrylanu 2-(dimetyloamino)etylu, a następnie przeprowadzenie w ich obecności syntezy nanocząstek srebra, które podobnie jak zastosowane w pracy antybiotyki, wykazują właściwości przeciwbakteryjne. Reakcje prowadzono w kilku układach rozpuszczalnikowych, tj. EtOH, H_2O –aceton oraz EtOH–aceton. Rozmiar nanocząstek oznaczono, korzystając ze

spektroskopii UV-Vis. Doktorat wykazał, że wielkość cząstek srebra zależała od zastosowanego układu rozpuszczalników, a wszystkie wytworzone próbki charakteryzowały się dość wąskim rozkładem wielkości.

Bardzo proszę o przedyskutowanie przez Doktoranta rozmiarów otrzymywanych nanocząstek srebra w porównaniu do wielkości zastosowanych w pracy polimerów gwiaździstych, a także o omówienie sposobu szacowania ich rozmiaru z wykorzystaniem spektroskopii UV-Vis oraz nowości zastosowanego podejścia do redukcji srebra w obecności polimerów gwiaździstych z DMAEMA. Metoda ta jest znana w literaturze, dlatego zasadne wydaje się wyraźne wskazanie elementów nowatorskich zaproponowanego rozwiązania.

Autor przeprowadził także syntezę nanocząstek srebra dla polimerów gwiaździstych z enkapsulowanym eugenolem w tych samych układach rozpuszczalnikowych. Skoro wykorzystane zostały rozpuszczalniki organiczne, pojawia się pytanie, czy obserwowano uwalnianie się (wmywanie) eugenolu z polimerów podczas tej reakcji?

Kolejno Doktorant wyselekcjonował skład cementu kostnego oraz dokonał wyboru stosunku fazy proszkowej do ciekłej, a także składu systemu inicjującego polimeryzację.

Kluczowymi etapami pracy było wprowadzenie do cementu polimerów gwiaździstych z ryfampicyną, ampicyliną, czystych antybiotyków i eugenolu oraz kompleksu polimeru gwiaździstego z eugenolem. Interesującym podejściem było wykorzystanie cyklodekstryny jako nośnika kompleksującego eugenol. Bardzo proszę o wytłumaczenie tego podejścia. Jakich efektów spodziewał się Doktorant stosując cyklodekstryny oraz w jakim celu wykorzystał ten kompleks?

W kolejnych etapach pracy Autor wykorzystał kompleksy polimerów gwiaździstych z eugenolem oraz srebrem, a także z gadolinem do modyfikowania cementów kostnych. W tym ostatnim przypadku uzyskano materiał, który wykazywał właściwości kontrastujące w magnetycznym rezonansie jądrowym. Jako ostatni dodatek Autor wykorzystał polidopaminę. W szczególności ten ostatni element zasługuje na uwagę, ponieważ jest to podejście niestandardowe i dotychczas bardzo mało informacji znajduje się w literaturze na temat zastosowania poliaminokatecholi jako dodatków do cementów kostnych, mimo szerokiego ich zastosowania w syntezie różnego rodzaju biomateriałów.

W toku prowadzonych prac pan mgr inż. Grzegorz Przesławski wykazał, że wprowadzenie polimerów gwiaździstych z eugenolem poprawiło właściwości antybakteryjne wytworzonych cementów kostnych, a także pozwoliło na spełnienie kluczowych wymagań normy ISO 5833:2002. Wysokie właściwości przeciwdrobnoustrojowe wykazywały cementy modyfikowane polimerami gwiaździstymi z nanocząstkami srebra, które nie tylko nadawały materiałom właściwości antybakteryjne, ale także poprawiały ich właściwości mechaniczne. Należy podkreślić, że we wszystkich przeprowadzonych eksperymentach Doktorant wyznaczył wszystkie kluczowe parametry cementu niezbędne do oceny jego potencjalnego

zastosowania, tj.: t_{set} – czas utwardzania, T_{set} – temperaturę utwardzania, T_{max} – maksymalną temperaturę polimeryzacji, wytrzymałość na ściskanie oraz tzw. doughing time.

Doktorant w pracy definiuje ten parametr jako fazę oczekiwania, trwającą do kilku minut, na osiągnięcie przez materiał konsystencji nieprzywierającej do rękawiczki lateksowej, nadającej się do aplikacji w miejscu przeznaczenia. Zdaję sobie sprawę, że zaproponowanie polskiego odpowiednika tego terminu może okazać się czasami trudne, jednak niezależnie od tego, jaki termin zostałby zaproponowany, z pewnością wyglądałby on lepiej niż powtarzane w pracy określenie doughing time. Proszę o ustosunkowanie się Doktoranta do tej kwestii podczas publicznej obrony.

Podsumowując, praca pana mgr inż. Grzegorza Przesławskiego zawiera elementy nowości naukowej, a w szczególności opisuje nowe metody domieszkania cementów kostnych polimerami gwiazdzistymi zawierającymi antybiotyki, środki o działaniu antybakteryjnym oraz nanocząstki srebra i polidopaminę, a także szczegółowo analizuje wpływ tych dodatków na kluczowe właściwości otrzymywanych materiałów. W rezultacie Autor przedstawił szereg nowych rozwiązań dla otrzymywania cementów kostnych o właściwościach antybakteryjnych lub kontrastujących w magnetycznym rezonansie jądrowym, co stanowi obiecujące rozwiązanie w tym obszarze. Uzyskane przez Doktoranta wyniki stanowią cenne źródło wiedzy dla osób chcących dalej pracować w tej tematyce badawczej.

3.DOROBEK NAUKOWY

Przedstawiony w pracy doktorskiej dorobek naukowy pana mgr inż. Grzegorza Przesławskiego jest naprawdę bardzo dobry i wykracza poza ramy standardowych osiągnięć na tym etapie kariery naukowej. Pan mgr inż. Grzegorz Przesławski jest współautorem aż 6 artykułów w czasopismach o zasięgu międzynarodowym o współczynnikach wpływu (IF) pomiędzy 0,8 a 4,9. Swoje prace Doktorant opublikował m.in. w *Reviews on Advanced Materials Sciences*, *Journal of Thermal Analysis* czy *Polymers*. W dokumentacji widnieje informacja o kolejnym, siódmym artykule, który został złożony do *Journal of American Chemical Society*.

Ponadto pan mgr inż. Grzegorz Przesławski jest współautorem rozdziałów w trzech polskich monografiach. Na uwagę zasługuje odbycie przez doktoranta trzech staży międzynarodowych, każdy dwumiesięczny, w uznanych międzynarodowych ośrodkach takich jak Carnegie Mellon University, w grupie prof. Krzysztofa Matyjaszewskiego, Czech Academy of Sciences, Institute of Macromolecular Chemistry oraz CNR-ISMN we Francji. Doktorant uzyskał Nagrodę Marszałka Województwa Wielkopolskiego oraz Nagrodę



Komitetu Naukowego Zjazdu Zimowego Sekcji Młodych Polskiego Towarzystwa Chemicznego. Wyróżnienia te dobrze rokują co do dalszej aktywności naukowej doktoranta.

W czasie swojej pracy doktorskiej Doktorant wykazał się dużą aktywnością konferencyjną. Był współautorem aż 17 doniesień konferencyjnych, choć w większości na konferencjach krajowych w formie plakatu. Tutaj lekki niedosyt budzi brak większej ilości konferencji międzynarodowych, na których Doktorant mógłby przedstawić swoje osiągnięcia i zainteresować nimi szersze grono osób zajmujących się szeroko rozumianą tematyką biomateriałową. Mimo wszystko nie jest to czynnik umniejszającym dokonaniom Doktoranta i nie zmienia mojej wysokiej oceny dorobku naukowego pana mgr inż. Grzegorza Przesławskiego.

4. WNIOSKI

Biorąc pod uwagę powyższe fakty, stwierdzam jednoznacznie, że przygotowana przez pana mgr inż. Grzegorza Przesławskiego pt. "Projektowanie i otrzymywanie funkcjonalnych polimerów gwiazdzistych o działaniu antybakteryjnym i kontrastującym do modyfikacji cementów kostnych" spełnia ustawowe i zwyczajowe wymogi stawiane rozprawom doktorskim dlatego kieruję do Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Politechniki Poznańskiej wniosek o dopuszczenie Doktoranta do kolejnych etapów postępowania w przewodzie doktorskim.

/

