

Prof. dr hab. inż. Andrzej W. Trochimczuk
Katedra Inżynierii i Technologii Polimerów
Wydział Chemiczny
Politechnika Wroclawska
Wybrzeże Stanisława Wyspiańskiego 27
50-370 Wrocław

RECENZJA

rozprawy habilitacyjnej dr. Tomasza Makowskiego pt.: "Elektroprzewodzące, superhydrofobowe i antybakteryjne materiały włókniste, w tym biodegradowalne, uzyskiwane poprzez modyfikacje powierzchni" oraz całokształtu dorobku naukowego.

Dr Tomasz Makowski ukończył studia na Wydziale Fizyki i Chemii Uniwersytetu Łódzkiego w roku 2004, uzyskując tytuł magistra w zakresie chemii. Od kwietnia roku 2008 podejmuje pracę w Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych PAN w Łodzi, z którym jest związany do dziś. Pracuje przez trzy lata na stanowisku chemika, przez trzy lata jako asystent, przez cztery lata jako specjalista i od 1.05. 2016 jako adiunkt. Obronił On pracę doktorską pt.: "Wytwarzanie i właściwości cienkich warstw organicznych dla elektroniki i optoelektroniki", zrealizowaną pod opieką Prof. dr hab. Adama Tracza w roku 2013, uzyskując stopień doktora nauk chemicznych w zakresie chemii.

Pan dr Makowski, według danych umieszczonych w materiałach habilitacyjnych, nie odbywał staży zagranicznych (trudno za staż naukowy uznać dwa tygodniowe pobyty w zagranicznych ośrodkach naukowych), jednak prowadzi współpracę z kilkoma ośrodkami na Słowacji, w Stanach Zjednoczonych i Niemczech.

Dorobek naukowy Pana dr. Tomasza Makowskiego w okresie do uzyskania stopnia doktora tj. do roku 2013 obejmuje cztery publikacje naukowe, wszystkie w czasopismach zagranicznych o dużym IF, we wszystkich pracach współautorem jest Prof. dr hab. Adam Tracz, który był promotorem pracy doktorskiej Pana dr. Makowskiego. Piąta publikacja z zakresu tematyki doktoratu ukazała się już w rok po obronie.

Po uzyskaniu stopnia doktora nauk chemicznych przez Habilitanta opublikował On 26 prac w wiodących czasopismach. Prace te ukazały się, między innymi w: Soft Matter, Polym.Int., Synthetic Metals, J.Alloys and Compounds, Colloids and Surfaces B. Ten wartościowy dorobek uzupełniony jest przez pięć wystąpień konferencyjnych.

W okresie przed uzyskaniem stopnia doktora, prace, w których Habilitant był współautorem, dotyczyły cienkich warstw jako materiałów dla elektroniki i optoelektroniki, ich otrzymywania oraz charakterystyki, co było przedmiotem Jego pracy doktorskiej. W okresie po doktoracie ta tematyka czasem się przewija, ale większość z prac z tego okresu poświęcona jest już modyfikacji powierzchni w tym materiałów włóknistych i nadawaniu im określonych, zaplanowanych właściwości. Z tych prac Habilitant wybrał osiem, stanowiących przedmiot dzieła habilitacyjnego.

Ocena rozprawy habilitacyjnej

Na przedstawione mi do oceny dzieło, mające być podstawą do nadania stopnia doktora habilitowanego, składa się osiem publikacji oraz załączony do nich szesnastostronicowy komentarz. W siedmiu z tych publikacji Habilitant jest pierwszym autorem i autorem do korespondencji (w tym jedna publikacja nie ma współautorów), w jednej pracy jest trzecim w kolejności. Współautorzy tych prac złożyli oświadczenia, z których jednoznacznie wynika dominujący udział Dr. Makowskiego w publikacjach. Nie mam wątpliwości, że rola Habilitanta w pracach i publikacjach jest bardzo ważna i wiodąca.

Wszystkie prace ukazały się w bardzo dobrych i dobrych czasopisach: Cellulose (4) o IF= od 3,57 do 4,21 (w zależności od roku opublikowania), Applied Surface Science (2) IF= 3,15 i 6,18 (w zależności od roku opublikowania pracy) , Materials and Design (2) IF= 4,36. Uważam, że taki współczynnik oddziaływań świadczy o bardzo wysokim poziomie prac prowadzonych przez dr. Makowskiego. Potwierdzeniem tego, a także dużej aktualności i ważności tematyki badawczej, będącej podstawą dzieła habilitacyjnego, jest duża liczba cytowań prac dr. Makowskiego, pomimo tego że większość z tych prac została opublikowana w ostatnich dwóch latach przed złożeniem wniosku habilitacyjnego. Według ISI prace wchodzące w skład rozprawy habilitacyjnej były cytowane 77 razy, co daje $77/8=9,62$ cytowania na jedną pracę. Wszystkie prace Habilitanta były cytowane 297 (bez

autocytowań 241) razy, co jest dobrym wynikiem. Średnia liczba cytowań na pracę wynosi $241/31=7.77$.

Rozprawa habilitacyjna miała na celu otrzymanie i scharakteryzowanie nowych materiałów włóknistych, zaliczanych do tzw. grupy „smart materials”, „materiałów inteligentnych”, które posiadałyby cechy pozwalające na użycie ich w specjalnych zastosowaniach – elektrochemicznych, biomedycznych etc. Materiały takie mogą posiadać tylko na powierzchni warstwę zmodyfikowaną, a cała objętość materiału tworzy jedynie rdzeń, odpowiadający za takie cechy jak np. wytrzymałość mechaniczna, chemiczna i biochemiczna (np. biodegradowalność).

Metody modyfikacji powierzchni są oczywiście znane, należą do nich nanoszenie warstw poprzez osadzanie z fazy gazowej, napawanie różnego rodzaju emulsjami, zawierającymi środki hydrofobizujące, nanoszenie nanocząstek metali poprzez wytrącanie etc. Polimery, modyfikowane powierzchniowo są przedmiotem intensywnych badań, a także są wytwarzane na dużą skalę. Synteza i badanie takich polimerów wymaga wiedzy z zakresu chemii polimerów, inżynierii materiałowej, a także wiedzy i wykorzystania technik instrumentalnych, stosowanych do badań cienkich warstw. Autor pracy habilitacyjnej wykorzystał tu niewątpliwie doświadczenia zdobyte podczas prac nad syntezą warstw organicznych dla elektroniki i optoelektroniki.

Celem badań była modyfikacja materiałów włóknistych, zarówno naturalnych – bawełna, jak i syntetycznych – polietylenowych, polipropylenowych, z poli(tereftalanu etylenu), poli(laktydu) i poli(fluorku winylidenu). Habilitant stosował do ich modyfikacji wielościennie nanorurki węglowe, tlenek grafenu, silany oraz nanocząstki srebra. W publikacji H1 opisał warunki w których była prowadzona modyfikacja tkaniny bawełnianej za pomocą napawania 0.5% dyspersją wielościennych nanorurek węglowych, a także poprzez szereg reakcji z zastosowaniem trichlorometylosilanu (TCMS). Pierwsza z tych modyfikacji pozwoliła na otrzymanie przewodnictwa elektrycznego, a badania SEM pokazały powstanie na powierzchni włókien sieci z MWCNT. Powstanie tej sieci skutkowało również silną hydrofobizacją powierzchni włókien i zwiększeniem kąta zwilżania do 134° . Druga z modyfikacji pozwoliła na osiągnięcie przez włókna superhydrofobowości z kątami zwilżania dla wody w zakresie od 144 do 170° . Reakcję z TCMS przeprowadzono zarówno na niemodyfikowanej bawełnie, jak i na włóknie już zmodyfikowanym i posiadającym na

powierzchni sieć z nanorurek węglowych. Najbardziej istotną częścią pracy jest wyjaśnienie mechanizmu powstawania na powierzchni struktur poli(metylosilsewoksanowych) nadających silną hydrofobowość, a jednocześnie związanych kowalencyjnie z grupami hydroksylowymi włókien bawełny.

W pracy H2 Habilitant zastosował opracowaną w pracy H1 metodę napawania wodną dyspersją MWCNT do modyfikacji bawełny jak i PETu. Powstała jak w H1 sieć z MWCNT pozwoliła na dalsze modyfikacje – poprzez osadzanie nanocząstek srebra i elektropolimeryzację pirolu, co pozwoliło na wykorzystanie modyfikowanych materiałów włóknistych jako elektrod. Modyfikacje oraz rodzaj struktur powierzchniowych zostały potwierdzone szeregiem metod instrumentalnych.

Praca H3 przedstawia wyniki modyfikacji włóknistych materiałów mieszanych – bawełna i PET, naturalnym jest więc zastosowanie metod modyfikacji znanych z poprzednich dwóch publikacji. Napawanie dyspersją MWCNT spowodowało powstanie sieci przewodzącej na powierzchni tkaniny, a hydrofobizacja została osiągnięta dzięki traktowaniu powierzchni komercyjnym impregnatem na bazie kopolimerów fluoroakrylowych. Stwierdzono, że naniesienie preparatu hydrofobizującego nie zmniejsza znacząco przewodnictwa elektrycznego, pod warunkiem usunięcia środków powierzchniowo czynnych zastosowanych w preparacie hydrofobizującym.

W publikacji H4 Habilitant skierował uwagę na dokładne przebadanie właściwości elektrycznych warstw wytworzonych na powierzchniach obu stosowanych wcześniej rodzajach tkanin. Udowodnił zmiany oporności w funkcji temperatury oraz rozciągania i określił, że zmiany te są odwracalne, co otwiera drogę do zastosowań tego typu modyfikowanych tkanin w czujnikach odkształceń. Mechanizm hydrofobizacji włókien PET został opisany tak jak miało to miejsce w przypadku reakcji TCMS z włóknami bawełny. Autor twierdzi, że niezbędne do kondensacji grupy hydroksylowe mogą pochodzić z procesu degradacji PET podczas przetwarzania lub z MWCNT, jednak nie określa nawet w przybliżeniu ilości takich grup na powierzchni PET lub PET z siecią z MWCNT.

W publikacji H6 Autor przedstawił modyfikację (nanoszenie MWCNT i modyfikację trichlorometylosilanem, tym razem dla włókien z PE/PVDF i PP/PVDF. I w tym przypadku potwierdzono możliwość obu znanych już z poprzednich prac modyfikacji.

Większą zawartość grup hydroksylowych można było przypisać etapowi powstawania włókien, na którym to etapie stosuje się wodę. Próby pomiaru

właściwości elektrycznych pokazały, że i w przypadku tych materiałów włóknistych można otrzymać powierzchniowe warstwy elektroprzewodzące, a także je dodatkowo hydrofobizować. W publikacji H8 przetestowano obie metody modyfikacji powierzchni włókien z poli(laktydu) materiału który jest biodegradowalny. I w tym przypadku potwierdzono możliwość modyfikacji- wytworzenie sieci z MWCNT oraz jej hydrofobizację. Metodami elektrochemicznymi możliwe było osadzenie na ich powierzchni nanocząstek srebra, co skutkowało aktywnością antybakteryjną otrzymanych materiałów, przy zachowaniu właściwości elektrycznych.

W publikacji H5 (tu na marginesie należy dodać, że kolejność omawiania publikacji w autoreferacie jest właściwa i ułatwia czytanie) zaprezentowano wyniki prac w których do powstania powierzchniowej sieci elektroprzewodzącej wykorzystano tlenek grafenu, nakładany metodą napawania wodnej dyspersji, który następnie poddany został redukcji w różnych warunkach w tym w podwyższonych temperaturach oraz z zastosowaniem chemicznych reduktorów, takich jak np. kwas askorbinowy. Stwierdzono korzystniejsze działanie redukcji chemicznej niż termicznej ze względu na brak zmian w odporności mechanicznej włókien.

W publikacjach do tej pory omawianych, czynnikiem stosowanym do nadawania superhydrofobowości był TMCS, a w publikacji H7 Autor postanowił przebadać wpływ liczby atomów chloru i /lub rodzaju podstawników hydrofobowych w silanach na właściwości superhydrofobowe otrzymywanych materiałów włóknistych. Zastosował silany bez atomów chloru (tu o zdolności do kondensacji decydowała obecność grup alkoksylowych) , z jednym i z dwoma takimi atomami, posiadającymi podstawniki alkilowe lub fenylowe. Modyfikację tkanin prowadzono w roztworach silanów w toluenie i heksanie. Dla związków zawierających dwa atomy chloru na cząsteczkę silanu otrzymano powłoki hydrofobizujące i materiał tak modyfikowany wykazywał się kątami zwilżania w zakresie 160-165 i 170-175° w zależności od wilgotności względnej przy której tkanina bawełniana była kondycjonowana.

Uważam, że dr Tomasz Makowski wykonał bardzo dobrze zaplanowane prace, świadczące o gruntownej znajomości tematyki modyfikacji powierzchni polimerów w taki sposób by otrzymywane materiały posiadały z góry zaplanowane nowe właściwości. Jego niewątpliwą zasługą jest opracowanie metod syntezy warstw powierzchniowych metodą napawania wodnymi dyspersjami, prowadzących do uzyskania warstw elektroprzewodzących na powierzchni materiałów włóknistych.

Dodatkowo materiały te mogą być hydrofobizowane bez znaczącego zmniejszenia przewodnictwa elektrycznego i modyfikowane nanocząstkami srebra, nadającymi im właściwości antybakteryjne. Autor przebadał wiele materiałów polimerowych, wykazując że metody i warunki modyfikacji są uniwersalne. Pokazał również silny potencjał aplikacyjny dla opracowanych metod modyfikacji.

Działalność organizacyjna dr. Tomasza Makowskiego

Ważnym działem działalności organizacyjnej jest aplikowanie o fundusze umożliwiające prowadzenie badań naukowych. Habilitant wykazuje tu dużą aktywność: kierował projektem BIO-MAT w latach 2006-2008, kierował w latach 2012-2015 projektem NCN poświęconym wielofunkcyjnej modyfikacji tkanin zawierających sieć przewodzącą z nanorurek węglowych, i w latach 2017-2020 NCN Sonata Włókniny biodegradowalne z przestrzenną siecią wielościennych nanorurek. Ponadto pełnił rolę wykonawcy/głównego wykonawcy w pięciu innych projektach z NCN i jednym finansowanym przez MNiSzW.

Dr Makowski recenzuje też prace dla czasopism naukowych, takich jak np. Cellulose czy Carbohydrate Polymers.

Udziela się też organizacyjnie, współorganizując konferencje naukowe – w latach 2003-2019 trzy konferencje międzynarodowe i dwie ogólnopolskie.

Uważam, że przedstawiony do oceny komentarz i cykl publikacji jest jednolitym tematycznie dziełem o wysokim poziomie naukowym, a jego Autor posiada kwalifikacje niezbędne do prowadzenia samodzielnych prac badawczych. Doceniając poziom prac, wyniki uzyskane przez Autora, ich opublikowanie w prestiżowych czasopismach z dziedziny chemii polimerów i chemii materiałów, stwierdzam, że przedłożona mi do oceny praca spełnia warunki określone w ustawie o stopniach i tytule naukowym i uprzejmie proszę Radę Naukową Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych Polskiej Akademii Nauk o dopuszczenie dr. Tomasza Makowskiego do dalszych etapów przewodu habilitacyjnego.

2023.01.24



Prof. dr hab. inż. Andrzej W. Trochimczuk