



UMCS
UNIWERSYTET MARII CURIE-SKŁODOWSKIEJ
W LUBLINIE

24.05. 2021

prof. dr hab. Barbara Gawdzik
Katedra Chemii Polimerów
ul. Gliniana 33, 20-614 Lublin,
barbara.gawdzik@umcs.pl

RECENZJA

osiągnięć naukowych w postępowaniu habilitacyjnym pt.

**„Elektroprzewodzące, superhydrofobowe i antibakteryjne materiały włókniste,
w tym biodegradowalne, uzyskane poprzez modyfikację powierzchni”**

dr Tomasz MAKOWSKIEGO

Recenzja została opracowana na podstawie pisma Prof. dr hab. Henryka Kozłowskiego – Przewodniczącego Rady Naukowej Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych Polskiej Akademii Nauk w Łodzi, powołującego mnie Uchwałą w/w Rady z dnia 15 marca 2021 r. na recenzenta komisji habilitacyjnej w celu przeprowadzenia postępowania habilitacyjnego dr. Tomasza Makowskiego.

W recenzji przyjąłem kryteria wynikające z Ustawy z dnia 14 marca 2003 o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. z 2017 r. , poz. 1789), Rozporządzenia Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 19 stycznia 2018 r. w sprawie szczegółowego trybu i warunków przeprowadzania czynności w przewodzie doktorskim, w postępowaniu habilitacyjnym oraz w postępowaniu o nadanie tytułu profesora (Dz. U. z 2018 r., poz. 261), Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2018 r., poz. 1668).

Recenzja obejmuje ocenę dorobku naukowego dr Tomasza Makowskiego ze szczególnym uwzględnieniem osiągnięcia naukowego pt. „Elektroprzewodzące, superhydrofobowe i antibakteryjne materiały włókniste, w tym biodegradowalne, uzyskane poprzez modyfikację powierzchni”. Została sporządzona na podstawie materiałów przygotowanych przez Kandydata.

I. Dane ogólne o Kandydacie Tomasza

Dr Tomasz Makowski jest zatrudniony na stanowisku adiunkta w Dziale Polimerów Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych Polskiej Akademii Nauk (CBMiM) w Łodzi. Jest absolwentem Wydziału Fizyki i Chemii Uniwersytetu Łódzkiego, na którym w 2004 r. uzyskał tytuł magistra w zakresie chemii. W kwietniu 2008 r. został zatrudniony w Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych Polskiej Akademii Nauk, początkowo na stanowisku pracy - chemik a następnie od marca 2009 r. na stanowisku asystenta i od maja 2012 r. na stanowisku specjalisty. W 2013 r. uzyskał stopień doktora nauk chemicznych na podstawie rozprawy pt.: „Wytwarzanie i właściwości cienkich warstw organicznych dla elektroniki i optoelektroniki”, której promotorem był prof. dr hab. Adam Tracz. W maju 2016 r. został zatrudniony na stanowisku adiunkta w Samodzielnej Pracowni Struktury Polimerów CBMiM PAN w Łodzi, na którym pracuje do dziś.

II. Ocena osiągnięć naukowych, stanowiących znaczący wkład w rozwój dyscypliny

Dorobek naukowy dr Tomasza Makowskiego składa się z 38 artykułów naukowych, z czego 35 opublikowanych w czasopismach naukowych z IF. Dziwi mnie, dlaczego lista publikacji dr Tomasza Makowskiego, zamieszczona w załączniku 3 nie jest chronologiczna. W załączniku 4 Kandydat wymienia 3 artykuły pod poz. 11, 24 i 25 *Listy publikacji*, w nieodnalezionym przeze mnie wydawnictwie Cent Badan Molekularnych I Makromolekula, bez podania żadnych danych bibliograficznych a także 5 wystąpień konferencyjnych na konferencjach naukowych. Wśród tych ostatnich są 3 współautorskie referaty, wygłoszone w kraju i 2 wystąpienia ustne na międzynarodowej konferencji w Kanadzie w 2014 r.

Sumaryczny *Impact Factor* (IF) prac, stanowiących dorobek publikacyjny Kandydata, wynosi 128,15. Liczba cytowań, według bazy Web of Science, wynosi 297 a indeks Hirscha $h = 9$.

Na uwagę zasługuje aktywność kandydata na polu realizacji projektów badawczych, finansowanych ze środków krajowych i zagranicznych. Kandydat jeszcze przed doktoratem, uczestniczył w realizacji projektów badawczych ale te działania nie podlegają ocenie. W obecnym dorobku należą do odnotowania realizację projektu, finansowanych przez NCN pt.: „Możliwości wielofunkcyjnej modyfikacji tkanin zawierających sieć przewodzącą utworzoną z wielościennych rurek węglowych” (2011/03/B/ST5/02672), w którym pełnił funkcję kierownika oraz późniejszych projektów NCN „Wielofunkcyjna modyfikacja tkanin z naniesionymi nanocząstkami grafenu” (2014/15/B/ST8/04286), „Włókniny biodegradowalne z przestrzenną siecią wielościennych nanorurek”, (2016/21/D/ST8/02908), „Kopolimery amfifilowe polistyrenu i poliglicydołu o zróżnicowanej architekturze i ich sfunkcjonalizowane pochodne – synteza, właściwości i agregacja oraz wykorzystanie

jako nośniki enzymów” (2018/29/B/ST4/02178) i „Nanokompozyty polipropylenu krystalizowane pod wysokim ciśnieniem, struktura i właściwości” (2018/29/B/ST8/02821). W trzech z czterech projektów pełnił rolę wykonawcy. Aktywność naukowa Kandydata została dostrzeżona przez Dyrektora CBMiM PAN w Łodzi, który na sesji sprawozdawczej w 2016 r. wręczył Mu list gratulacyjny. Niestety, muszę dodać, że w międzynarodowym środowisku naukowym, nie jest specjalnie rozpoznawalny. W latach 2014-2020 jedynie 9 razy był powoływany na recenzenta publikacji przez redakcje czasopism naukowych.

III. Ocena osiągnięcia naukowego

Z publikacyjnego dorobku podoktorskiego, dr Tomasz Makowski wyodrębnił 8 artykułów, które stanowią podstawę do ubiegania się o stopień doktora habilitowanego. Zbiór tych artykułów (oznaczonych w Załączniku 3 jako poz. H1-H8) nosi wspólny tytuł „Elektroprzewodzące, superhydrofobowe i antybakteryjne materiały włókniste, w tym biodegradowalne, uzyskane poprzez modyfikację powierzchni”. Artykuły zostały opublikowane w latach 2014-2020 a ich sumaryczny IF wynosi 34,361. Wśród wymienionych prac, publikacja H1 jest samodzielna, a w 6-ciu dr Makowski jest pierwszym autorem. Liczba współautorów w artykułach wieloautorskich zmienia się od 4 do 7. Na korzyść Kandydata przemawia ranga czasopism, w których zostały opublikowane wyniki badań.

Cykl powiązanych tematycznie opublikowanych artykułów naukowych dotyczy modyfikacji powierzchni tkanin w celu nadania im właściwości elektroprzewodzących, superhydrofobowych i antybakteryjnych. Taka tematyka była efektem współpracy z prof. dr hab. Stefanem Brzezińskim z Instytutu Włókiennictwa w Łodzi, w którym badania nad otrzymywaniem materiałów tekstylnych do specjalnych zastosowań były prowadzone od lat. Z tej przyczyny, prof. Brzeziński i dr hab. Dorota Kowalczyk są współautorami większości artykułów naukowych Kandydata, stanowiących podstawę do ubiegania się o stopień doktora habilitowanego (H1, H2, H3, H4, H5).

Ta seria publikacji poświęcona jest modyfikacji powierzchni tkanin za pomocą wielościennych nanorurek węglowych (MWCNT) i środków hydrofobizujących. Publikacja H1 dotyczy silanizacji tkaniny bawełnianej przy użyciu metylotrichlorosilanu (MTCS) i wprowadzania na jej powierzchnię wielościennych nanorurek węglowych w celu uzyskania przewodnictwa elektrycznego. Nanoszenie MWCNT na powierzchnie tkaniny wykonano metodą napawania ich wodnej dyspersji. Stwierdzono, że po czterech naniesieniach 0,5 % dyspersji MWCNT oporność elektryczna powierzchniowa wynosiła 710 Ω przy czym kolejne naniesienia nie wpływały na jej wartość a wartość kąta zwilżania wodą (WCA) wynosił 134°. Natomiast, silanizacja przy użyciu MTCS spowodowała dalszy wzrost właściwości hydrofobowych powierzchni. Wartości WCA dla badanych próbek zwiększyły się do 144-170°.

Tematem pracy H2 była modyfikacja tkaniny poliestrowej z PET za pomocą wodnej dyspersji MWCNT i wykorzystanie jej wraz z wcześniej zmodyfikowaną tkaniną bawełnianą jako elektrody. Elektryczna oporność powierzchniowa wynosiła odpowiednio 350 i 260 Ω dla tkaniny PET i dla tkaniny z bawełny. Tkaniny zastosowano jako elektrody podczas ich dalszego funkcjonalizowania, polegającej na osadzaniu cząstek srebra i warstwy polipirolu, metodą woltamperometrii cyklicznej. W efekcie otrzymano tkaniny o właściwościach elektroprzewodzących a dzięki obecności nanosrebra, wykazujących także właściwości antybakteryjne.

Praca H3 stanowi kontynuację wcześniejszych badań. Przedstawiono w niej wyniki badań modyfikacji tkanin poliestrowo-bawełnianych za pomocą wielościennych nanorurek węglowych oraz komercyjnym preparatem hydrofobizującym na bazie kopolimeru fluoroakrylowego. Stwierdzono, że hydrofilowa tkanina pokryta MWCNT, po modyfikacji środkiem hydrofobizującym stała się hydrofobowa, przy czym hydrofobizacja nie pogorszyła znacząco przewodnictwa elektrycznego tkaniny. W tej pracy zwrócono uwagę na konieczność starannego usuwania nadmiaru MWCNT i pozostałości anionowego środka powierzchniowo czynnego, używanego do zdyspergowania MWCNT.

W artykule H4 wykorzystano zmodyfikowaną tkaninę bawełnianą, zgodnie z opisem z pracy H1 i porównano jej właściwości elektroprzewodzące i hydrofobowe z właściwościami tkaniny poliestrowej z PET po naniesieniu MWCNT i silanizacji za pomocą TMCS. Stwierdzono, że wartości kąta zwilżania wodą wyznaczone na powierzchni tkaniny z PET po modyfikacji, wynosiły około 140° i w odróżnieniu od tkaniny bawełnianej nie zależały od wilgotności względnej. Wartości oporności powierzchniowej materiałów po czterokrotnym naniesieniu MWCNT i silanizacji wynosiły dla tkaniny bawełnianej 0,68 Ω i 8,60 Ω dla tkaniny z PET. Istotną obserwacją było to, że ich oporność elektryczna malała podczas rozciągania ale zmiany te były odwracalne, co stwarzało perspektywę użycia ich w czujnikach ruchu.

W pracy H5 zmieniono podejście do nadania tkaninie bawełnianej właściwości elektroprzewodzących. Tym razem przeprowadzono redukcję tlenku grafenu, naniesionego na tkaninę metodą napawania jego wodnej dyspersji. Proces przeprowadzono w atmosferze powietrza w temperaturach 180 i 220 °C w obecności kwasu L-askorbinowego lub antyutleniacza Irganox 1010. Po zastosowaniu Irganoxu 1010, elektryczna oporność powierzchniowa tkaniny wynosiła 6,6 M Ω po redukcji w 180 °C i 3,7 M Ω po redukcji w 220 °C. Wysokie wartości oporności powierzchniowej wskazują tylko na częściową redukcję tlenku grafenu. Modyfikacja za pomocą MTCS tkaniny pokrytej GO spowodowała, że jej WCA wynosił 136° a po redukcji GO wartości kąta zwilżania wodą mieściły się w zakresie 165-174 °, co świadczy o jej właściwościach superhydrofobowych. Podobnie jak w poprzednich pracach z tej serii, autorzy uzasadniają wzrost hydrofobowości powierzchni pojawieniem się cząstek PMSQ, stanowiących produkty hydrolizy i kondensacji użytego silanu.

Praca H6 to kolejna publikacja, w której autorzy przedstawili wyniki modyfikacji powierzchni, mającej na celu nadanie tkaninie właściwości elektroprzewodzących, superhydrofobowych i antibakteryjnych poprzez naniesienie wielościennych nanorurek węglowych, silanizację i osadzanie srebra. Różnica polegała na tym, że tym razem do badań użyto dwuskładnikowych materiałów włóknistych z polietylenu dużej gęstości (HDPE) i poli(fluorku winylidenu) oraz polipropylenu i polietylenu (HDPE). Podobnej tematyce poświęcona jest także praca H8, w której autorzy zastosowali włókna polilaktydowe do analogicznych modyfikacji.

Monoautorski artykuł H7 dotyczy hydrofobizacji tkaniny bawełnianej przy użyciu szeregu silanów o różnej budowie chemicznej. Kandydat zauważył, że hydrofobowość powierzchni wywołuje modyfikacja za pomocą silanów, zawierających więcej niż jeden atom chloru w strukturze cząsteczki. Tylko w takim przypadku możliwe jest wytworzenie cząstek PMSQ na powierzchni włókien.

Podsumowując należy stwierdzić, że tematyka przedstawionego cyklu artykułów naukowych dr. Tomasza Makowskiego jest bardzo wąska. Dotyczy modyfikacji tkanin naturalnych i syntetycznych w celu nadania im właściwości hydrofobowych, antibakteryjnych i elektroprzewodzących. Rozwiązanie z użyciem wielościennych nanorurek węglowych, w celu zwiększenia przewodnictwa elektrycznego tkanin, było prostym ale kontrowersyjnym podejściem. Dr Makowski jednoznacznie stwierdził (Załącznik 3), powołując się na jeden artykuł naukowy, że MWCNT są nieszkodliwe dla zdrowia, podczas gdy istnieje bardzo bogata literatura na temat ich toksyczności, np. *Toxicology Reports*, 2016, 3, 230-243. Nie jest to zatem podejście perspektywiczne. Większe szanse na zastosowania praktyczne widziałabym w zastosowaniu tlenku grafenu. Jeśli chodzi o hydrofobizację włókien, uważam że bardzo skutecznie zaadaptował metody stosowane w preparatyce wypełnień kolumn do HPLC o charakterze żeli krzemionkowych ze związanymi fazami. Należy dodać, że hydrofobowe powierzchnie utrudniają kolonizację bakterii, co sprawia, że tkaniny po silanizacji, nabierają cech materiałów antibakteryjnych. Dr Makowski wiele uwagi poświęcił także otrzymaniu tkanin o w pełni zdefiniowanych właściwościach antibakteryjnych. Tego typu materiały uzyskał dzięki zastosowaniu woltamperometrii cyklicznej do nanoszenia nanocząstek srebra. Antibakteryjne właściwości zmodyfikowanych tkanin potwierdził w testach z użyciem szczepów bakterii Gram-ujemnych (*Escherichia coli* ATTC 8739) i Gram-dodatnich (*Staphylococcus aureus* ATTC 6538).

Przedstawiony cykl powiązanych tematycznie artykułów naukowych dotyczy zagadnień o istotnym znaczeniu praktycznym. Wprawdzie niektóre rozwiązania dr. Tomasza Makowskiego w chwili obecnej wydają się nieco kontrowersyjne ale zakładam, że jego wiedza i doświadczenie ułatwią mu zweryfikowanie niektórych koncepcji i poszerzenie badań właściwości materiałów tekstylnych po modyfikacjach, na przykład o ocenę oddziaływania na skórę użytkowników.

Z pewnością tematyka dotycząca inteligentnych materiałów tekstylnych w ciągu najbliższych lat będzie wciąż ważna i aktualna. Dr Tomasz Makowski już się przyczynił do rozwoju tej problematyki a wszczęcie procedury habilitacyjnej wymagało od Niego podsumowania pewnego etapu badań.

Reasumując stwierdzam, że zarówno cykl powiązanych tematycznie artykułów naukowych jak i pozostały dorobek naukowy Kandydata oceniam pozytywnie. Uważam że dr Tomasz Makowski spełnia wymagania *Regulaminu nadawania stopnia doktora habilitowanego w CBMiM PAN w Łodzi* z dnia 12 października 2020 i wnioskuję do Rady Naukowej Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych PAN o nadanie dr. Tomaszowi Makowskiemu stopnia naukowego doktora habilitowanego, w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych, w dyscyplinie nauki chemiczne.

