

Dr hab. inż. Zbigniew Mikołajczyk, prof. uczelni
Wydział Technologii Materiałowych i Wzornictwa Tekstyliów
Politechnika Łódzka

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Tobiasza Gabrysia pod tytułem:
„Badania nad otrzymywaniem i właściwościami materiałów celulozowych
modyfikowanych nanododatkami węglowymi”
Promotor pracy: dr hab. inż. Beata Fryczkowska, prof. uczelni ATH

Podstawą opracowania recenzji było zlecenie dr hab. inż. Krzysztofa Brzozowskiego, prof. uczelni Akademii Techniczno-Humanistycznej w Bielsku-Białej, Prorektora ds. Nauki i Współpracy Zewnętrznej z dnia 04.07.2023 roku.

1. Przedmiot rozprawy – charakterystyka rozdziałów wraz z uwagami.

Praca doktorska liczy 125 stron, w tym 47 stron, obejmujących 7 rozdziałów (wraz ze streszczeniem w języku polskim i angielskim) oraz 72 strony tekstu zamieszczonych pięciu publikacji współautorstwa Aspiranta i 4 strony „wykazu pozostałego dorobku naukowego autora rozprawy”.

Rozdział 1 „Wprowadzenie” (str. 5-13).

Na wstępie tego rozdziału Autor formułuje naukowy obszar zainteresowania odnoszący się do biopolimeru celulozy modyfikowanego nanomateriałem tlenku grafenu sprzyjającego tworzeniu biodegradowalnych kompozytów.

W dalszej części rozdziału przedstawiono krótką charakterystykę „budowy chemicznej i właściwości celulozy” podkreślając tematykę: fotosyntezy nanofibrylarnej struktury trójwymiarowej sieci celulozy roślinnej, budowy makrocząsteczki celulozy, która pod względem chemicznym jest liniowym homopolisacharydem o znaczącej wartości energii kohezji molekularnej wiązań wodorowych, co przekłada się na trudności w jej rozpuszczaniu. Budowa semikrystaliczna celulozy tworzy w jej strukturze obszary krystaliczne i bezpostaciowe (amorficzne).

W tabeli 1 przedstawiono parametry krystalograficzne odmian polimorficznych celulozy.

Uwaga – w podrozdziale 1.1. brak odniesienia do pozycji literatury [5] oraz fakt, iż wszystkie pozycje pochodzą z lat 2005-2022, co z wiedzą na temat celulozy z przed kilkadziesiąt lat, a zwłaszcza znanych polskich autorów naukowców.

W opisie procesu rozpuszczania celulozy podkreśla się wykorzystanie tzw. cieczy jonowych, które pozwalają na stosunkowo łatwy proces przetwórczy tego polimeru.

W następnej części literaturowej opisano istotne cechy budowy chemicznej celulozy bakteryjnej zbudowanej z czystego biopolimeru o stopniu krystalizacji sięgającym 80%.

W podrozdziałach 1.4. i 1.5. poruszona jest tematyka „nanododatki węgla”, w tym jego postaci odkrytych na początku XXI wieku, grafenu i tlenku grafenu, uzyskiwanego w procesie eksfoliacji warstw węglowych grafitu. W konkluzji tego podrozdziału Autor zwraca uwagę na fakt, iż „budowa chemiczna tlenku grafenu sprzyja tworzeniu kompozytów z polimerami celulozy posiadającymi grupy funkcyjne (ogniwa merowe)” (rys. 6, str. 12). Oddziaływania dodatkowych wiązań wodorowych pomiędzy celulozą a tlenkiem grafenu skutkują rekrytalizacją polisacharydu prowadzącą do „powstania nowych obszarów o wysokim stopniu uporządkowania zwanych micelami”.

W podsumowaniu przeglądu literatury (podrozdział 1.6., str. 13) podkreśla się istotne znaczenie biopolimerów, w tym modyfikowanej celulozy związkami węgla GO w otrzymaniu materiałów „kształtowych” o unikatowych właściwościach, z drugiej zaś strony produktu całkowicie biodegradowalnego, podlegającego recyklingowi.

Uwaga: studium literaturowe, wykonane przez Doktoranta jest prawidłowe, krótkie, zwięzłe, rzeczowe, choć zbyt ogólne.

Rozdział 2 „Teza, założenia i cel pracy” (str. 14-16)

W pierwszym akapicie rozdziału określono oznajmująco tezę pracy „Możliwe jest otrzymywanie kompozytów materiałowych na osnowie celulozy modyfikowanej tlenkiem grafenu, który zapewnia poprawę właściwości użytkowych oraz nadaje nowe (...) właściwości (...)”.

Dla uzasadnienia postawionej tezy pracy oraz później zdefiniowanego celu pracy przedstawiono istotne merytoryczne fakty odnoszące się do naukowej osobowości Promotora pracy doktorskiej Pani Profesor Beaty Fryczkowskiej.

Pani Profesor jest wybitnym naukowcem w obszarze nauki inżynierii materiałowej kompozytów biobójczych bazujących na celulozie modyfikowanej funkcjonalnie tlenkiem grafenu. Ważnym osiągnięciem prowadzonych badań jest otrzymanie materiałów, które w trakcie użytkowania „zamykają” dodatek GO wewnątrz struktury kompozytu, uniemożliwiając ich „przenikanie do środowiska naturalnego”.

Oryginalne prace badawcze nad otrzymywaniem membran kompozytowych oraz granulek potwierdzone wieloma publikacjami, dobitnie uzasadniają podjęcie wyzwania nad dalszymi pracami syntezy celulozy bakteryjnej w opiece naukowej Pani Profesor Beaty Fryczkowskiej nad Doktorantem niniejszej rozprawy doktorskiej. „Wspaniała” symbioza doświadczenia, wiedzy i umiejętności Promotora z „entuzjazmem naukowym” młodego badacza – Aspiranta pracy dały pozytywne efekty w postaci złożonej pracy doktorskiej.

W sformułowanym celu pracy podkreślono, iż głównym problemem badawczym będzie „otrzymanie włókien kompozytowych na osnowie celulozy z dodatkiem GO poprzez rozpuszczenie celulozy drzewnej w cieczy jonowej, wprowadzenie dyspersji tlenku grafenu oraz formowanie włókien metodą mokrą wraz z otrzymywaniem kompozytowych nanowłókien z celulozy bakteryjnej w formie membrany (...)”.

Następnie opisano szczegółowy plan badawczy realizowanej pracy.

Uwaga: rozdział napisany poprawnie merytorycznie z uzasadnieniem przyjętego celu pracy i wyartykułowaną tezą pracy.

Rozdział 3 „Zakres prac eksperymentalnych” (str. 17-26)

Jak podkreśla Autor pracy, „wykonano szereg badań, w tym projekt stanowiska badawczego, optymalizację procesu wytwarzania kompozytu, analizę pomierzonych cech strukturalnych, właściwości fizykochemicznych, wytrzymałościowych i mikrobiologicznych”.

W podrozdziale 3.1. „Materiały i metody formowania materiałów kompozytowych” wymieniono dwa rodzaje celulozy użytej do badań: celulozy drzewnej i celulozy bakteryjnej.

Tą pierwszą o symbolu C6663 rozpuszczono w cieczy jonowej (octanie 1-etylo-3-metyloimidazolu). Drugi składnik kompozytu – tlenek grafenu został otrzymany według zmodyfikowanej metody Hummersona, wykorzystując w syntezie grafit o wielkości cząsteczkowej <20 μm .

Przytoczono procedury otrzymywania GO jako dodatku włókien kompozytowych na bazie celulozy regenerowanej, w formie przejściowej produktu mokrego, wysuszonego brązowego osadu, ostatecznie w dyspergowanej postaci w N,N-dimetyloformamidzie o stężeniu 2,1% GO/DMF.

Reakcję biosyntezy, prowadzącą do otrzymania kompozytu na osnowie celulozy bakteryjnej wykonano z wykorzystaniem wodnej dyspersji GO o stężeniu od 10 do 50 ppm. Włókna kompozytowe otrzymano metodą wytlaczania na mokro. W przypadku 5% roztworu celulozy drzewnej rozpuszczonej w cieczy jonowej (EMIMAc) z dodatkiem dyspersji GO w DMF, kąpiel koagulacyjną stanowiła woda destylowana oraz metanol.

Płyny przędzalnicze cechowały się wzrostową zawartością tlenu grafenu w granicach procentowego (wagowo) udziału GO w masie włókna w granicach od 0,21 do 1,97%.

Do otrzymania monofilamentów Autor pracy zaprojektował i zbudował laboratoryjną linię produkcyjną składającą się z sekcji wytłaczania, koagulacji, odbierania wraz z suszeniem i nawijaniem (schemat laboratoryjnego urządzenia przędzącego – rys. 8 str. 19, **brak rzeczywistego widoku urządzenia**).

Uwaga: 1– jaki jest wkład Doktoranta w koncepcji, założeniach projektowych i wykonaniu urządzenia przędzącego? 2- dla przedstawionej linii przędzalniczej nie podano parametrów procesu, w tym prędkości tłoczenia roztworu, średnicy dyszy przędzącej (igły), długości strefy koagulacji, temperatury kąpeli, prędkości odbioru włókna skorelowanej z prędkością wydawania, parametrów suszenia i nawijania, warunków klimatu zewnętrznego i innych. Poza przygotowaniem roztworów przędzalniczych, są to istotne parametry kształtujące właściwości włókien.

W dalszej części rozdziału (str. 19) podjęto opis metodyki wytwarzania celulozy bakteryjnej stosując dwa sposoby. W pierwszym przypadku do biosyntezy wykorzystano szczepy bakterii kwasu octowego występującego naturalnie w owocach. W temperaturze 25°C prowadzono hodowlę celulozy bakteryjnej, dodając do kolejnych próbek odpowiednie ilości dyspersji GO. Otrzymano w ten sposób kompozyt celulozy bakteryjnej z dodatkiem tlenu grafenu w ilości 3,7-7,1% w/w metodą *in situ*.

W drugiej metodzie zastosowano wyselekcjonowane szczepy bakterii: *Komagataei intermedius* LMG 18909 i *Komagataei sucerofermentas* LMG 18788 otrzymując kompozyty celulozy bakteryjnej.

„W efekcie prowadzonych badań opracowano warunki biosyntezy uwzględniające: dostosowanie pH do warunków sprzyjających namnażaniu celulozy przez bakterie, dobór stężenia dyspersji GO/H₂O i określenia przedziałów czasowych pomiędzy kolejnymi cyklami nanoszenia nanododatków (rys. 9, str. 20 przedstawia schemat otrzymywania celulozy bakteryjnej modyfikowanej GO *in situ*).

Uwaga: Podrozdział zbyt ubogi, brak podsumowania i opisu rezultatów badań otrzymanych kompozytów włóknistych. Często Autor odnosi się do zbioru pięciu publikacji, ale w opisie rezultatów naukowych pracy brak merytorycznego podsumowania instrumentalnej metodyki wytwarzanych kompozytów, opisu i analizy właściwości kompozytów na bazie celulozy drzewnej i bakteryjnej, wpływu dodatku tlenu grafenu w modelowaniu i projektowaniu właściwości kompozytu wraz z analizą ilościową wyników badań (źle pojmowana skromność Autora w kontekście uzyskanych bogatych rezultatów badań).

Podrozdział 3.2. „Metody badań” (str. 20-24)

Uwaga: brak merytorycznego uzasadnienia przyjętego zakresu badań.

W prowadzonych badaniach w pracy doktorskiej wykorzystano następujące metody badawcze: mikroskopię optyczną dla określenia stopnia zdyspergowania tlenku grafenu, skaningową mikroskopię elektronową do rejestracji geometrii przekrojów włókien, szerokątową dyfraktometrię rentgenowską (WAXS), małąkątową dyfraktometrię rentgenowską (SAXS), spektroskopię FTIR w podczerwieni, analizę termogravimetryczną (TGA), przeprowadzono pomiary kąta zwilżania, badania reologiczne odnośnie lepkości płynów przewodzących na wiskometrze rotacyjnym Myr V2-L, badania rezystancji skośnej nanokompozytu na bazie celulozy bakteryjnej, badania potencjału Zeta płynów z użyciem analizatora Litesizera 500, badania wytrzymałościowe włókien.

Autor pracy dla analizy eksperymentalnej badań posłużył się jedynastoma bardzo nowoczesnymi, złożonymi metodami badań, posiadał umiejętności obsługi unikatowej, oryginalnej aparatury, posiada duże umiejętności i wiedzę w obszarze identyfikacji empirycznej materiałów kompozytowych włóknistych poczynając od postaci wytworzonych roztworów do końcowej formy produktów przewodzących.

Rozdział 4 „Znaczenie naukowe badań objętych pracą” (str. 25 i str. 26)

W pierwszym akapicie rozdziału Autor podkreśla, iż „badania składające się na rozprawę doktorską są badaniami nowatorskimi, czego dowodem są publikacje w renomowanych czasopiśmiech o zasięgu międzynarodowym”. Ważnym osiągnięciem naukowym jest „opracowanie metody aplikacji tlenku grafenu w materiałach kompozytowych na bazie celulozy”.

Autor uwypukla wiele istotnych rezultatów przeprowadzonych badań wpisujących się w naukowe trendy funkcjonalizowanych biopolimerów, w tym opracowanie metodyki otrzymywania włókien kompozytowych dla zoptymalizowanych warunków procesu koagulacji, w którym zaobserwowano zjawisko porządkowania łańcuchów polisacharydu. Wykazano „istotny wpływ dodatku GO na matrycę celulozową, co w powiązaniu z powstałymi wiązaniami wodorowymi przekładało się na wzrost wytrzymałości włókien wraz z wzrostem stopnia krystaliczności. Badania mikrobiologiczne wykazały bakterio- i grzybobójcze właściwości opracowanych włókien”. Wykazano ścisły związek między właściwościami biobójczymi, a wartościami punktu izoelektrycznego.

„W wyniku przeprowadzonych badań otrzymano włókna kompozytowe o nieopisanych dotąd właściwościach, które mogą stanowić świetny materiał do wyrobu specjalistycznej odzieży lub innych wyrobów włókienniczych, gdzie priorytetem jest aseptyka (np. w szpitalnictwie)”. Ważną właściwością otrzymywanych kompozytów jest „zakotwiczenie” GO wewnątrz włókna, co zapewnia ich bezpieczeństwo toksykologiczne.

Uwaga: Bezpieczeństwo toksykologiczne jest bardzo istotną cechą kompozytu.

Opracowanie nowych włókien na bazie celulozy z dodatkiem GO doprowadziło do prac nad syntezą celulozy bakteryjnej modyfikowanej GO in situ stosowanej w leczeniu trudno gojących się ran (oparzenia, czy owrzodzenia).

W niniejszej pracy opisano oryginalną, autorską metodę otrzymywania celulozy bakteryjnej, wykorzystując w syntezie szczepy bakterii kwasu octowego, wraz z charakterystyką parametrów procesu. Zdefiniowano wpływ pH roztworu na aglomerację nanocząsteczek GO oraz określono współzależność między GO, a wzrostem wydajności syntezy celulozy bakteryjnej.

Podkreślono, iż modyfikowana in situ celuloza bakteryjna może być nośnikiem niesteroidowego leku przeciwpalnego o wysokim stopniu uwalniania.

Krótkie podsumowanie rezultatów badań w rozdziale 4 jest zwięzłą kwintesencją, trafnie sformułowaną efektów badań, dowodzących uzyskane cele pracy i dowodzące poprawności postawionej tezy pracy. Rozdział zredagowano z dużym wyczuciem i poprawnością wyartykułowania istotnych, najważniejszych osiągnięć naukowych i aplikacyjnych pracy. Po przeczytaniu tego rozdziału, prosi się o komentarz uznaniu dla grupy autorów pod kierunkiem Promotora Pracy Pani Beaty Fryczkowskiej oraz głównego wykonawcy Doktoranta Tobiasza Gabrysia za znaczący wkład wiedzy w obszarze inżynierii materiałowej modyfikowanych, funkcjonalizowanych biopolimerów.

Rozdział 5 „Ramowe streszczenie artykułów składających się na rozprawę”(str.27-39).

Charakter pracy określiłbym „modnym” słowem „praca hybrydowa”. Składa się ona z rozszerzonego opisu, wstępu, celu, treści badań i podsumowania tworząc tzw. Autoreferat, z ujęciem dorobku naukowego Aspiranta we współautorstwie pięciu monotematycznych artykułów naukowych.

Publikacje wydano w renomowanych czasopismach z obszaru dyscypliny inżynierii materiałowej o IF od 1,47 do 10,7 z punktacją ministerialną 70, 100, 140.

Uwaga: Wysoki poziom wydawnictwa naukowego.

W pierwszym akapicie tego rozdziału (na stronie 28) Doktorant określa swój udział merytoryczny w prezentowanych wynikach badań zamieszczonych w pięciu tematycznych publikacjach. Autor podkreśla, iż współautor Cz. Ślusarczyk wykonał jedynie pomiary, natomiast w czterech pozostałych publikacjach Doktorant przedstawił koncepcję badań, wykonał materiały badań i ostateczną redakcję publikacji. Szczegółowy udział zaangażowania Doktoranta we współautorstwie publikacji zamieszczono w każdej publikacji.

Uwaga: Ze względów proceduralnych proszę Doktoranta o podanie procentowego udziału wkładu Autora w przedstawionych do recenzji publikacjach.

Na stronach 28-39 zamieszczono streszczenie w języku polskim kolejnych publikacji artykułując istotne rezultaty publikowanych badań.

W pierwszej publikacji I (str. 28, „Effect of Graphene oxide additive on the structure of composite cellulose fibers”) przedstawiono badania opisujące wpływ tlenku grafenu na warunki formowania oraz budowę kompozytu włókien celulozowych, podkreślając znaczenie procesu koagulacji na strukturę nanocząsteczkową celulozy, wzrost stopnia krystaliczności wraz ze wzrostem zawartości GO, zależność porowatości ϕ od rodzaju cieczy koagulacyjnej oraz domieszkowania GO.

W następnej publikacji II (str. 30, „Preparation and properties of composite cellulose fibers with the addition of graphene oxide”) podsumowano prace nad otrzymywaniem i właściwościami kompozytowych włókien GO/CEL. Podkreślono wpływ dodatku GO na zmniejszenie tarcia wewnętrznego i spadek lepkości dynamicznej cieczy przędzalniczej.

Uwaga: Nie należy odnosić własności reologicznych w kontekście ich lepkości do zjawiska tarcia w ujęciu trybologicznym.

Analizy mikroskopowe włókien wskazały na wysoki stopień zdyspergowania GO wewnątrz polimeru kompozytu, ujawniono wpływ rodzaju cieczy koagulacyjnej oraz zawartości GO na powierzchniową porowatość włókien, podkreślono wpływ GO na obniżenie kąta zwilżania. Analiza przebiegu krzywych TG dowodzi, iż nanododatki GO podwyższają temperaturę początku rozkładu termicznego (podwyższają stabilność termiczną celulozy).

W publikacji III (str. 32, „Nanocomposite cellulose fibres doped with graphene oxide and their biocidal properties”) opisano wpływ tlenku grafenu na właściwości użytkowe i bakteriobójcze włókien celulozowych domieszkowanych GO, w tym skorelowano właściwości bakteriobójcze włókien z wartością punktu izoelektrycznego (IEP). Określono wpływ procesu prania na zmiany

fizykochemiczne włókien, wpływ GO oraz prania na wzrost wytrzymałości włókien na zerwanie. Badania mikrobiologiczne dowodzą wpływu stężenia GO na powiększenie tzw. strefy zatrzymania, zwłaszcza dla włókien ciętych. Pomierzony potencjał zeta w korelacji ze stopniem właściwości biobójczych dowodzi, iż punkt izoelektryczny IEP wzrasta dla kompozytu GO/CEL wraz ze wzrostem stężenia GO we włóknie.

Publikacja IV (str. 35, „Preparation of an active dressing by in situ biosynthesis of a bacterial cellulose – graphene oxide composite”) przedstawia metodę in situ otrzymywania celulozy bakteryjnej w postaci włóknistej, jak i membrany. Cechą wyróżniającą prezentowane badania jest fakt zastosowania celulozy bakteryjnej otrzymanej na drodze naturalnej fermentacji octowej, a modyfikacja tlenkiem grafenu przebiegła w trakcie procesu biosyntezy. Membrany przebadano pod kątem zastosowania jako opatrunki aktywne, wykazały one strukturę nanowłókien ułożonych podobnie jak w klasycznych włókninach. Membrany te cechują się wysokim stopniem sorbcyjności substancji czynnej jaką był Paracetamol. Badania kinetyki uwalniania leku wykazały, że kompozyty z GO cechowały się bardziej intensywną desorpcją leku w stosunku do czystej celulozy. W analizie krzywych dyfrakcji WAXS wykazano, iż dodatek GO nie wpływa na zmiany struktury celulozy, ponadto zaobserwowano spadek stopnia krystaliczności wraz ze wzrostem zawartości GO w matrycy celulozowej.

Uwaga: Publikacja bardzo obszerna tematycznie, bardzo interesująca, istotna z punktu widzenia sorbcyjności i kinetyki uwalniania czynnej substancji leku z kompozytu BC/GO. Obszar przedstawionych badań starczyłby na oddzielny doktorat.

W publikacji V (str. 37, „GO-enabled bacterial cellulose membranes by multistep, in situ loading: effect of bacterial strain and loading pattern on nanocomposite properties”) przedstawione są dalsze badania nad metodyką wytwarzania i właściwościami kompozytu z celulozy bakteryjnej modyfikowanej GO. W rezultacie otrzymano kompozytową membranę o warstwowej budowie z możliwością zastosowania jej w ogniwach paliwowych (MEA). Analiza właściwości fizykochemicznych membran wykazała występowanie istotnych różnic pomiędzy celulozą produkowaną przez dwa odmienne szczepy bakteryjne. Wyniki rezystancji kompozytu wskazują na spadek tegoż parametru wraz ze wzrostem zawartości GO w materiale. Wykazano także zależność właściwości mechanicznych celulozy bakteryjnej BC od rodzaju szczepu bakteryjnego oraz od ilości wprowadzonego dodatku GO.

W podsumowaniu chciałbym podkreślić, iż niniejszy rozdział opisujący najważniejsze osiągnięcia naukowe rozprawy zaprezentowane w pięciu publikacjach jest zwięzłą kwintesencją dorobku naukowego Doktoranta. Rozdział ten prezentuje istotę uzyskanych efektów rozprawy doktorskiej, jest napisany „bardzo czytelnie” w ujęciu merytorycznym, jak i redakcyjnym. Widać tu dobrego ducha Promotora pracy.

Rozdział 6. „Podsumowanie wyników badań i wnioski końcowe” (str. 40-41)

Podsumowanie i wnioski końcowe stanowią krótkie i zwięzłe przedstawienie najważniejszych rezultatów i osiągnięć naukowych potwierdzających zrealizowanie postawionych celów pracy (celów naukowych i aplikacyjnych).

Rozdział 7. „Bibliografia” (str. 42-47)

Piśmiennictwo pracy liczy 69 pozycji literaturowych w tym w większości publikowanych w renomowanych czasopismach o wysokim indeksie Impact Factor.

Uwaga: Małe błędy redakcyjne ,poz. 29, 30.

Rozdział 8. „Wykaz artykułów naukowych wchodzących w skład rozprawy” (str. 48-121)

W tym rozdziale zamieszczono kopie pięciu publikacji stanowiących dorobek naukowy Aspiranta we współautorstwie z pozostałymi Autorami.

Rozdział 9. „Wykaz pozostałego dorobku naukowego autora rozprawy” (str. 122-125)

Przedstawiony dorobek Doktoranta jest znaczący. Pan Tobiasz Gabryś jest współautorem 8 publikacji i autorem jednej publikacji, współautorem trzech patentów, jest autorem ośmiu referatów i posterów prezentowanych na konferencjach zagranicznych i krajowych. Sumaryczny dorobek obejmuje 20 pozycji, co świadczy o dużej aktywności naukowej Doktoranta i ponad przeciętnym dorobku naukowym. Doktorant odbył cztery staże naukowe, w tym w Institute of Engineering Materials and Desing na Uniwersytecie w Mariborze (Słowenia), jest wykonawcą trzech projektów badawczych, kilkakrotnie nagrodzony za prezentowany dorobek naukowy oraz za realizowane projekty, jest stypendystą Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego za wybitne osiągnięcia – 2018 r. Pan Tobiasz Gabryś jest doświadczonym, ambitnym, pracowitym młodym naukowcem rokującym na przyszłość rozwojem jego kariery naukowej.

2. Główne osiągnięcia dysertacji

Godnymi podkreślenia oryginalnymi osiągnięciami pracy doktorskiej są:

- wyartykułowanie i sprecyzowanie ważnego obszaru dociekań naukowych odnoszących się do kompozytowych biopolimerów celulozowych funkcjonalizowanych nanododatkami węgla, w tym technologii celulozy bakteryjnej otrzymywanej metoda in situ, którą w formie membrany przeznaczono na aktywne opatrunki medyczne,
- określenie istotnych parametrów procesu wytwarzania włókien kompozytowych na bazie celulozy regenerowanej metodą wyłaczania na mokro z dodatkami GO wykorzystując szczepy bakterii kwasu octowego, w tym określenie parametrów procesu koagulacji włókien,
- zaprojektowanie i zbudowanie stanowiska badawczego do wytwarzania włókien kompozytowych GO/CEL z sekcjami wyłaczania, koagulacji, odbierania, suszenia i nawijania,
- opracowanie warunków biosyntezy kompozytu celulozy bakteryjnej z dodatkiem tlenu grafenu metodą in situ,
- przeprowadzenie szeregu badań eksperymentalnych identyfikujących właściwości strukturalne i użytkowe kompozytów celulozy z dodatkami GO wykorzystując nowoczesne urządzenia, w tym skaningowy mikroskop elektronowy, dyfraktometr rentgenowski, spektrometr z przystawką fotoakustyczną, urządzenia optycznego do pomiaru kąta zwilżania, wiskozymetr rotacyjny, miernik Keithley'a do pomiaru rezystancji skośnej, analizator Litesizer do pomiaru potencjału Zeta, maszynę wytrzymałościową,
- przeprowadzenie badań mikrobiologicznych wskazujących na bakterio- i grzybobójcze właściwości otrzymanych włókien modyfikowanej celulozy bakteryjnej,
- udowodnienie ścisłej zależności między właściwościami bakterio- i grzybobójczymi, a wartościami punktu izoelektrycznego, co w wyniku otrzymanych włókien kompozytowych GO/CEL przekłada się na aplikacyjny charakter pracy z wykorzystaniem jej rezultatów w produkcji wyrobów specjalistycznej odzieży dla szpitalnictwa,
- opracowanie procesu wytwarzania modyfikowanej celulozy bakteryjnej będącej nośnikiem niesteroidowego leku przeciwzapalnego o wysokim współczynniku uwalniania,
- uzyskania oryginalnych struktur kompozytów celulozy z unikatową cechą „zakotwiczenia” tlenu grafenu wewnątrz polimeru włókna, zapewniając ich bezpieczeństwo toksykologiczne.

3. Podsumowanie recenzji

Wybór tematyki pracy pt. „Badania nad otrzymywaniem i właściwościami materiałów celulozowych modyfikowanych nanododatkami węgla” należy uznać za aktualny, ważny od strony poznawczej, wpisujący się w nowoczesny obszar dociekań naukowych w obszarze inżynierii materiałowej-biomateriałów tekstylnych oraz w problematykę technologii medtekstyliów. Studium literaturowe przedstawia aktualny stan wiedzy w wybranych zagadnieniach z zakresu: budowy i właściwości celulozy, procesów rozpuszczania celulozy z położeniem nacisku na ciecz jonowe, cechy budowy i technologii celulozy bakteryjnej, nanododatków węgla, współreakcji celulozy i tlenu grafenu, kompozytów na bazie biopolimerów celulozy z dodatkami nieorganicznymi.

Autor krótko, treściwie i zrozumiale definiuje cel i tezę pracy. W tych kilku zdaniach uwidacznia się subtelność i wyczucie w trafności przyjętej tematyki rozprawy doktorskiej, co odzwierciedla z jednej strony doświadczenie i autorytet naukowy Promotora oraz znajomość, wiedzę i zaangażowanie Autora w szeroko rozumianej tematyce inżynierii biopolimerów.

Doktorant przedstawiony cel pracy skutecznie realizuje w wielowątkowych badaniach nad otrzymywaniem włókien kompozytowych na bazie celulozy z dodatkiem GO, nad wytworzeniem celulozy bakteryjnej w postaci membrany w biosyntezie w obecności tlenu grafenu, zaprojektowaniem i budową linii laboratoryjnej otrzymywania kompozytowych włókien, identyfikacją właściwości strukturalnych, fizykochemicznych, mechanicznych i mikrobiologicznych włókien kompozytowych, opracowaniem metodyki nanoszenia tlenu grafenu podczas syntezy celulozy bakteryjnej, zastosowaniem materiałów kompozytowych celulozy bakteryjnej z tlenkiem grafenu jako aktywnych opatrunków medycznych. Dyskutowane wyniki badań potwierdzają tezę pracy mówiącą o poprawie właściwości użytkowych i nadaniu nowych cech celulozie modyfikowanej tlenkiem grafenu, w tym poszerzenie możliwości aplikacyjnych kompozytów włóknistych.

Rezultaty badań były przeanalizowane i podsumowane w końcowym rozdziale pracy „Podsumowanie wyników badań i wnioski końcowe”.

Na uwagę zasługuje fakt, że wyniki badań zamieszczone w pracy były wcześniej publikowane i prezentowane na krajowych i zagranicznych konferencjach naukowych. **Dorobek Doktoranta jest ponad przeciętny, wyróżniający w jego aktywności naukowej, jest godny pochwały.**

Praca doktorska w swej formie przedstawionej do recenzji moim zdaniem jest trafnym połączeniem wyczerpującego (obszernego) autoreferatu oraz zbioru pięciu autorskich (współautorskich) publikacji wydanych w renomowanych światowych czasopismach. Autoreferat wraz ze streszczeniem publikacji jest merytorycznie i redakcyjnie przygotowany poprawnie, czytelnie, napisany dobrym naukowym językiem.

Rozprawa doktorska dotyczy zagadnień z obszaru inżynierii materiałowej, inżynierii chemicznej oraz medycyny i biologii, co wskazuje na jej interdyscyplinarny charakter.

Autor wykazał się dużą pracowitością w realizacji postawionego celu, a także dojrzałością w wykonanych badaniach, prowadzonej dyskusji wyników badań, umiejętnością logicznego wyciągania wniosków.

Rozprawa stanowi oryginalny dorobek naukowy. Doktorant w swej rozprawie wykazał bardzo dobrą znajomość problematyki badawczej stanowiącej przedmiot rozprawy. Praca wnosi nowe i istotne elementy naukowe, wzbogaca wiedzę w obszarze inżynierii materiałowej tekstyliów wpisując się w obszar technologii funkcjonalizowanych biopolimerów z możliwościami aplikacji w farmakologii klinicznej i wyrobach promedycznych.

4. Wniosek końcowy

Przedłożona do oceny praca pt. „Badania nad otrzymywaniem i właściwościami materiałów celulozowych modyfikowanych nanododatkiem węgla” spełnia wszystkie wymagania o Stopniach i Tytule Naukowym oraz o stopniach i tytule z zakresu sztuk i późniejszymi zmianami (Dz. U. Nr 65 poz. 595 z dnia 16 kwietnia 2003r.) stawiane rozprawom doktorskim.

Praca Doktoranta stanowi istotny wkład wiedzy w obszarze dziedziny Nauk Inżynieryjno – Technicznych dyscypliny Inżynieria Materiałowa. W świetle pozytywnej oceny całości pracy doktorskiej, a w szczególności wartości naukowej przedkładam wniosek o dopuszczenie rozprawy mgr inż. Tobiasza Gabryśia n.t. „Badania nad otrzymywaniem i właściwościami materiałów celulozowych modyfikowanych nanododatkiem węgla” do publicznej obrony.

W kontekście pozytywnej opinii pracy doktorskiej wnioskuję do Rady Dyscypliny Inżynierii Materiałowej ATH o jej wyróżnienie.

