



**Politechnika Łódzka**

Instytut Technologii Polimerów i Barwników

### **Recenzja**

## **Pracy doktorskiej mgr inż. Przemysława Pietrasa „Żelatynowo- siloksanowe materiały hybrydowe. Synteza, właściwości i zastosowania”**

Głównym celem jaki postawił sobie Autor recenzowanej rozprawy była synteza oraz charakterystyka hybrydowych kompozytów organiczno-nieorganicznych zawierających żelatynę, organomodyfikowane silikony oraz krzemionkę.

Mgr inż. Przemysław Pietras przedstawił jasno sformułowane założenia pracy które następnie były konsekwentnie realizowane. Podjęte przez Autora pracy zagadnienia są wysoce aktualne i istotne zarówno z punktu widzenia zarówno poznawczego jak i praktycznego. Poszukuje się obecnie nowych materiałów, najlepiej z surowców odnawialnych, które po modyfikacji posiadałyby oczekiwane przez użytkowników właściwości. Na temat modyfikacji żelatyny jest obszerna literatura źródłowa. Jednakże próby połączenia chemicznego hydrofilowej żelatyny z hydrofobowymi polisiloksanami lub uzyskanie nanokompozytów żelatynowo-krzemionkowych nie jest wystarczająco opisane i zbadane. Zatem recenzowana praca wypełnia w pewnym sensie tę lukę. Praca jest wykonana pod kierunkiem prof. dr hab. inż. Hieronima Maciejewskiego, promotorem pomocniczym jest dr inż. Patrycja Wojciechowska. Doktorant miał więc możliwość zdobycia wiedzy i doświadczenia w grupie badawczej o wysokiej pozycji krajowej i zagranicznej, te możliwości wykorzystał, wykonując dobrą rozprawę doktorską. Praca jest wielowątkowa, obejmująca syntezę organofunkcyjnych polisiloksanów, syntezę hybrydowych materiałów krzemionkowo-żelatynowych



i polisiloksanowo-żelatynowych, impregnację wyrobów papierowych, badania analityczne i szeroki zakres parametrów użytkowych. Przedstawiona do oceny rozprawa doktorska liczy 176 stron.

Podzielona jest na siedem rozdziałów. Układ pracy jest typowy dla prac eksperymentalnych z zakresu chemii i technologii chemicznej. Obejmuje wprowadzenie, część literaturową (51 stron, 5 podrozdziałów), cel pracy, część doświadczalną, zawierającą opis stosowanych odczynników, charakterystykę zastosowanych metod badawczych, opis metod syntezy materiałów hybrydowych oraz organofunkcyjnych polisiloksanów. Wyniki badań i ich omówienie (84 strony) są opisem pracy własnej Autora i podstawą do sformułowania podsumowania wieńczącego rozprawę. W skład pracy wchodzi także: streszczenie, wykaz cytowanej literatury, dorobek naukowy. Są zachowane prawidłowe proporcje między poszczególnymi fragmentami rozprawy.

Część literaturowa oparta jest na 182 pracach. Nie znalazłem jednak odniesienia w tekście do pozycji 176-182. W przeglądzie literatury skrótowo podano informacje dotyczące biopolimerów. Szerzej, co jest zrozumiałe, omówiona została budowa, właściwości i zastosowania żelatyny. Obszernie i wyczerpująco opisano właściwości polisiloksanów, materiałów hybrydowych, ze szczególnym uwzględnieniem syntezy i właściwości organiczno-nieorganicznych materiałów hybrydowych zawierających żelatynę. Część literaturowa stanowi więc kompendium wiedzy oparte o najnowszą literaturę źródłową. Na uwagę zasługuje też powoływanie się na patenty. Opisane w części literaturowej zagadnienia są związane z tematyką rozprawy i stanowią dobre wprowadzenie do badań własnych Autora.

Zakres prac przedstawionych w rozprawie można podzielić na dwie zasadnicze części. Pierwsza dotyczy syntezy hybrydowych materiałów krzemionkowo-żelatynowych metodą zol-żel, druga zaś syntezy materiałów żelatynowo-polisiloksanowych.

Autor zbadał sześć procedur otrzymywania hybrydowych układów krzemionkowo-żelatynowych metodą zol-żel. Zmieniano proporcje żelatyny do żelu krzemionkowego, rodzaj prekursora krzemionki, temperaturę żelowania żelatyny oraz czas starzenia żelu hybrydowego. Na właściwości materiału hybrydowego wpływa czynnik sprzęgający, stężenie kwasu octowego jako katalizatora oraz rodzaj żelatyny. Uzyskano interesujące wyniki aplikacyjne. Materiały hybrydowe krzemionkowo-żelatynowe zastosowane zostały jako impregnaty wybranych papierów i tektur. Następuje poprawa właściwości mechanicznych, ograniczenie palności, maleje chłonność wody. Otrzymano 13 materiałów hybrydowych żelatynowo-polisiloksanowych w wyniku reakcji chemicznych żelatyny z trisiloksanem zawierającym grupę epoksydową oraz z polisiloksanem z grupami epoksydowymi i fluoroalkilowymi. Charakteryzowały się one zmniejszoną przepuszczalnością pary wodnej i tlenu, a także większą odpornością na działanie drobnoustrojów. Przedstawiona do oceny praca została zredagowana bardzo starannie, jej szata graficzna jest bez zarzutu. opis jest przejrzysty. Analiza wyników badań i ich interpretacja jest poprawna. Nie znalazłem tzw. Literówek i niefortunnych sformułowań. Niestety mam kilka uwag, niezbyt istotnych, ale z obowiązku recenzenta je przytaczam.

Str. 19 - jeśli wymieniamy rodzaje biopolimerów, powinniśmy wymienić również kauczuk naturalny,

Str. 32 - polisiloksany raczej powinny być zapisywane bez nawiasu przedrostka poli

Str. 58 - zdanie „ w celu poprawy wytrzymałości polimerów dodawano cząsteczki węgla lub krzemionki” \_ powinno być zdecydowanie „cząstki” nie węgla ale sadzy

Str. 63 - określenia „drobne cząsteczki”, „nanocząsteczki” - nie jest poprawne są to cząstki o rozmiarach nanometrycznych

Str. 65 zdanie - „Smitha i współpracownicy przedstawili metodę immobilizacji cząsteczek żelatyny W mezoporowatej sieci krzemionkowej przez hydrolizę TEOS w obecności krzemionki” - jest stylistycznie nieporadne.

Str. 69 - zdanie - „Wysuszone materiały włókniste o średnicy ok. 350  $\mu\text{m}$  wykazywały strukturę porowatą o rozmiarze porów 550  $\mu\text{m}$ ”. Pory powinny być mniejsze od średnicy.

Str. 73 - należałoby podać bliższą charakterystykę żelatyny, np. masę molową

Str. 75 - odnośnik do metodyki palności powinien opierać się na odpowiedniej normie

Str. 103 - interpretacja widm IR jest poprawna, jednakże grupy epoksydowe są trudne do analizy metodą IR. Na widmach IR hybryd brak jest słabego pasma przy 908  $\text{cm}^{-1}$  pochodzącego od grupy epoksydowej. Tak jest niewątpliwie. Nie traktowałbym jednak tego jako „twardego” dowodu na reakcję chemiczną tych grup, gdyż może ona stanowić część pasma przy 945  $\text{cm}^{-1}$  i dlatego jest niewidoczna.

Str. 130 - rys 60 dotyczy chłonności wody a nie gramatury, rys ten jest tożsamy z rys. 63

Str. 131 - nazwę rozdziału zatytułowałbym W skrócie „oznaczenie wytrzymałości na rozciąganie”. Nie jest dla recenzenta jasne, dlaczego wytrzymałość na rozciąganie jest podawana w jednostkach siły na wymiar liniowy, czyli  $\text{kN/m}$  (rys. 61). Wytrzymałość na rozciąganie powinna być podawana w  $\text{Pa}$ , zaś wytrzymałość na rozdzielanie  $\text{N/m}$ .

Doktorant w swojej pracy zastosował szereg metod analitycznych, np. spektroskopię NMR, spektroskopię w podczerwieni FT-IR, dyfrakcję rentgenowską XRD, termogravimetrię, DSC oraz mikroskopię skaningową SEM i transmisyjną TEM. Zróżnicowane są również metody badania parametrów użytkowych materiałów hybrydowych. Dotyczy to oznaczeń gramatury, właściwości mechanicznych, barierowych, palności, absorpcji wody. Oprócz opanowania metod syntezy Doktorant musiał zapoznać się, zresztą

z powodzeniem, z tak mocno zróżnicowaną metodyką badawczą. Recenzowana rozprawa doktorska zawiera wyraźnie zaznaczone aspekty nowości naukowej oraz aspekty technologiczne, aplikacyjne. Znacznie poszerza wiedzę o modyfikacji żelatyny i jej możliwościach praktycznego zastosowania.

Mieści się w nurcie proekologicznego wykorzystania surowców odnawialnych. Pan mgr inż. Przemysław Pietras jest współautorem jednego zgłoszenia patentowego, trzech publikacji i ośmiu wystąpień na konferencjach krajowych i zagranicznych.

**Biorąc zatem pod uwagę zamieszczone w pracy wyniki, ich opis i interpretację, ich znaczenie poznawcze i aplikacyjne z całym przekonaniem stwierdzam, że przedstawiona do oceny praca spełnia Wymagania Ustawy i Rozporządzenie Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 22.09.2011 i wnoszę o dopuszczenie mgr inż. Przemysława Pietrasa do dalszych etapów przewodu doktorskiego.**

