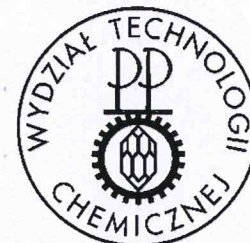


**prof. dr hab. inż. Teofil Jesionowski**  
**Politechnika Poznańska**  
**Wydział Technologii Chemicznej**  
**Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej**  
ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań  
tel.: 61 665 3720, fax: 61 665 3649  
e-mail: Teofil.Jesionowski@put.poznan.pl  
<http://www.fct.put.poznan.pl>



Poznań, 30.11.2014 r.

## RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr. Przemysława Pietrasa  
**„Żelatynowo-siloksanowe materiały hybrydowe.**  
**Synteza, właściwości, zastosowania”**

opracowana na zlecenie Dziekana Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza  
w Poznaniu (L.dz. MIC/339/14) z dnia 17 października 2014 r.

Rozprawa doktorska mgr. Przemysława Pietrasa została zrealizowana w Pracowni Chemii i Technologii Polimerów Nieorganicznych Wydziału Chemii UAM pod kierunkiem prof. dr hab. inż. Hieronima Maciejewskiego. Promotorem pomocniczym w postępowaniu doktorskim jest dr inż. Patrycja Wojciechowska.

### WSTĘP

W ostatnich latach badania naukowe ukierunkowane są głównie na wytwarzanie i charakterystykę nowych, funkcjonalnych materiałów, odznaczających się zdefiniowanymi właściwościami fizykochemicznymi i strukturalnymi. Przedmiotem tych przedsięwzięć są materiały hybrydowe, łączące najkorzystniejsze cechy dwu- lub kilkuskładnikowych układów, stanowiących głównie matryce nieorganiczno-organiczne. Do materiałów tych można zaliczyć układy typ polimer-związek nieorganiczny. Bardzo ciekawy aspekt badań dotyczy „łączenia” biopolimerów ze związkami nieorganicznymi, co czyni wytworzone układy unikatowymi w zakresie ich właściwości. Wymiernym dowodem zrealizowanych prac w ww. dziedzinach są liczne doniesienia literaturowe. I tak dla frazy *hybrid materials* ilość doniesień stanowią 492192 prace, dla *biopolymers* odnotowano 173674 artykuły naukowe, a dla *gelatine* i *siloxanes* odpowiednio 96130 i 40678 publikacji (na podstawie bazy SCOPUS z dn. 30.11.2014 r.). Ważnym odnotowania jest fakt, że ponad 6,5-krotnie wzrosło zainteresowanie badaniami nad materiałami hybrydowymi w porównaniu z rokiem 2004.

Praca doktorska zrealizowana przez Pana mgr. Przemysława Pietrasa wpisuje się w ten trend, gdyż dotyczy modyfikacji żelatyny za pomocą wybranych związków krzemowych, celem wytworzenia nowych układów hybrydowych.

#### OCENA FORMALNA

Recenzowana rozprawa doktorska została przedstawiona na 176 stronach maszynopisu. Pierwsza część pracy to streszczenie w języku angielskim (*Abstract*), *Wprowadzenie* i *Część literaturowa*. Następne rozdziały stanowią *Cel pracy*, *Część doświadczalna* oraz *Podsumowanie i wnioski*. Rozdziały zamieszczone na końcu pracy to *Literatura* i *Spis dorobku naukowego*.

Dysertacja doktorska jest udokumentowana w postaci 78 rysunków, 21 tabel i 13 schematów. Piśmiennictwo cytowane stanowi 190 pozycji literaturowych, aktualnych i właściwie dobranych, obejmujących głównie artykuły naukowe i monografie z ostatnich lat.

W *Części literaturowej* Autor pracy scharakteryzował biopolimery, uwzględniając celulozę, chitynę i jej syntetyczną pochodną, jak i kwasy nukleinowe oraz żelatynę. W dalszej części dysertacji Doktorant skoncentrował uwagę na poli(siloksanach) i materiałach hybrydowych. Końcowy element przeglądu literaturowego stanowi opis metody zol-żel oraz organiczno-nieorganicznych hybryd wytwarzanych w oparciu o żelatynę.

*Część doświadczalna* – stanowiąca najobszerniejszy rozdział pracy – zawiera istotne informacje o zastosowanych odczynnikach i materiałach, metodach i technikach badawczych z uwzględnieniem najnowocześniejszej dostępnej aparatury, jak i przedstawia wyniki badań i ich omówienie.

W rozdziale *Podsumowanie i wnioski* Doktorant zawarł najistotniejsze rezultaty ze zrealizowanej pracy z syntetycznym komentarzem.

#### OCENA MERYTORYCZNA

Analiza literaturowa pozwoliła Autorowi rozprawy na sformułowanie celu w zakresie chemicznej modyfikacji żelatyny za pomocą wybranych związków krzemoorganicznych celem otrzymania funkcjonalnych materiałów hybrydowych.

Dla wytworzenia układów żelatynowo-krzemionkowych wykorzystano metodę zol-żel, a w przypadku hybryd żelatynowo-(poli)siloksanowych kondensację blokową. Założeniem podjętych badań było wytworzenie materiałów o zdefiniowanych właściwościach (biogodność, biokompatybilność, wytrzymałość mechaniczna, odporność termiczna i chemiczna, jak i elastyczność). Krzemionkę jako komponent hybryd syntezowano w reakcji

hydrolizy i kondensacji prekursorów krzemoorganicznych typu tetraetoksylanu i krzemianu etylu. Z kolei syntezę 3-(3-glicydoksypropylo)1,1,1,3,5,5,5-heptametylotrisiloksanu oraz poli(dimetylo-co-(metylo,{3-2,2,3,3,4,4,5,5-oktafluoropentyloksy)propylo}co-(metylo,3{-glicydoksypropylo})siloksanu realizowano na drodze hydrosililowania.

Autor dysertacji dla scharakteryzowania wytworzonych komponentów hybryd, jak i oceny finalnych produktów zastosował szeroki wachlarz metod i technik badawczych (m.in. spektroskopię NMR, skaningową i transmisyjną mikroskopię elektronową (SEM i TEM), dyfrakcję promieni X (XRD), spektroskopię FT-IR, termogravimetrię i różnicową kalorymetrię skaningową (TG/DSC), badania odporności na zerwanie, charakterystykę wytrzymałości na przepuklenie, oznaczenie hydrofilowości, testy palności, badania przenikalności pary wodnej i tlenu (WVTR i OTR), ocenę aktywności przeciwdrobnoustrojowej).

Wg mnie zaproponowane techniki pomiarowe pozwalają na w pełni wszechstronną i profesjonalną ocenę właściwości fizykochemicznych, strukturalnych oraz użytkowych wytworzonych hybryd na bazie żelatyny i wybranych związków metaloorganicznych.

Za najważniejsze osiągnięcia mgr. Przemysława Pietrasa należy uznać:

- ✓ Określenie warunków procesowych wytwarzania układów żelatyna-krzemionka ze szczególnym uwzględnieniem czasu żelowania żelatyny, rodzaju prekursora krzemowego, czasu starzenia żelu, wpływu czynnika sprzęgającego;
- ✓ Otrzymanie materiałów hybrydowych typu żelatyna-(poli)siloksany z udziałem prekursorów z ugrupowaniami epoksydowymi i fluoroalkilowymi;
- ✓ Ocenę właściwości fizykochemicznych, strukturalnych i mechanicznych wytworzonych hybryd.

Wg mojej opinii Pan mgr Przemysław Pietras osiągnął główny cel, jednakże zakres badań założony podczas jego sformułowania odbiega nieco od przedstawionych w pracy badań.

Wartość naukową pracy potwierdzają osiągnięcia publikacyjne Doktoranta w postaci oryginalnych artykułów opublikowanych w czasopismach *Ceramics-Silikaty* i *Advanced in Polymer Technology* oraz w postaci rozdziału w książce. Osiągnięcia naukowe Pana Przemysława Pietrasa nie są jednak imponujące, zwazywszy na ciekawy temat rozprawy.

#### UWAGI

Obowiązkiem recenzenta jest znaleźć w pracy niedokładności, błędne sformułowania, kolokwializmy oraz pewne błędy edytorskie czy językowe. Jednak nadrzędnym obowiązkiem jest ocena merytoryczna, która ma wskazać pewne niejasności czy sugestie.

Doktorant, na etapie redakcji pracy, nie ustrzegł się pewnych błędów czy nieprawidłowości.

Najważniejsze błędy edytorskie i graficzne:

- ✓ Podpisy rysunków, tabel czy schematów w pracach redagowanych w języku polskim winny nie kończyć się kropką;
- ✓ Przedstawienie rysunków w formie czarno-białej znacznie utrudnia czytelnikowi odczyt rezultatów badań (przykładowo rys. 39, 41-60, 73-77);
- ✓ Uważam, że słowo generacja zastosowano dla chronologii w przypadku otrzymanych układów hybrydowych nie jest zbyt fortunne. Dla tego typu układów kompozycja wydaje się znacznie bardziej odpowiednim sformułowaniem;
- ✓ Jednostki powinny być zapisane ze spacją po odpowiednich wartościach liczbowych (nie wszystkie zapisy spełniają ten wymóg);
- ✓ Nazwisko Stöber, jest wielokrotnie błędnie napisane, alternatywna forma zapisu to Stoeber.

Proszę aby Doktorant nie odnosił się do tych uwag podczas publicznej obrony – mają one być jedynie, mam taką nadzieję, cenną wskazówką.

Uwagi merytoryczne i kwestie dyskusyjne:

- ✓ Przedstawiony przez Doktoranta materiał dotyczący studiów literaturowych w zakresie charakterystyki biopolimerów, jak również opisu metody zol-żel jest powierzchowny. Analiza aktualnego stanu wiedzy powinna być zdecydowanie głębsza. Dobór scharakteryzowanych biopolimerów również nie jest odpowiedni.
- ✓ Przeprowadzone testy wytworzonych układów hybrydowych jako komponentów papieru są ciekawe, jednakże jaki był motyw przeprowadzonych testów. Uważam, że otrzymane materiały winny być przetestowane jako dodatki do materiałów medycznych czy jako napełniacze kompozytów polimerowych (spożywcze materiały opakowaniowe). Ciekawym wydaje się ich połączenie np. z polietylenem lub polilaktydem.
- ✓ Ocena „organoleptyczna” zmiany barwy, jak napisał autor, nie jest również profesjonalna. Do testów kolorymetrycznych stosuje się relatywnie proste urządzenia pracujące w oparciu o system barw CIEL\**a*\**b*\*.
- ✓ Należy dokładnie zdefiniować temperaturę wody jaką zastosowana do rozpuszczania otrzymanych materiałów hybrydowych. Pojęcie ciepłej wody jest nieco trywialne.

- ✓ Wytworzony „scaffold” typu GEFS4 (zamieszczony na rys. 67) lub inne tego typu materiały powinny być przedmiotem badań nad ich potencjalnym zastosowaniem medycznym. Układy te można dodatkowo „połączyć” z hydroksyapatytem” syntezowanym pośrednio lub zastosować immersję w płynie SBF. Wytworzone wówczas biomateriały mogłyby być alternatywa do obecnie badanych czy stosowanych komercyjnie.

Wszystkie uwagi i pytania mają charakter raczej dyskusyjny i nie pomniejszają wartości merytorycznej rozprawy.

Należy zaznaczyć istotny wkład Doktoranta w rozwój szeroko rozumianej chemii i dziedzin pokrewnych. Sposób zaplanowania eksperymentów, prowadzenie badań, jak i forma przedstawienia wyników nie budzi istotnych zastrzeżeń.

Praca doktorska Pana mgr. Przemysława Pietrasa zawiera oryginalne rezultaty a podjęte w niej problemy otwierają nowe i ciekawe kierunki badań.

#### WNIOSEK KOŃCOWY

**Na podstawie oceny pracy doktorskiej pana mgr. Przemysława Pietrasa nt. „Żelatynowo-siloksanowe materiały hybrydowe. Synteza, właściwości i zastosowania” oraz przedstawionej aktywności naukowej stwierdzam, że recenzowana rozprawa spełnia wymogi ustawy z dnia 14 marca 2003 roku „o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule naukowym w zakresie sztuki” (Dz. U. nr 65, poz. 595 z 16.04.2003 r.), i wnioskuję do Komisji Doktorskiej oraz Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza o przyjęcie pracy, a także przeprowadzenie dalszych etapów przewodu doktorskiego.**

