

Toruń, 5 września 2017

Dr hab. Wojciech KUJAWSKI, prof. UMK

email: wojciech.kujawski@umk.pl

Recenzja

rozprawy doktorskiej mgr inż. Magdaleny Wójtowicz, zatytułowanej
"Synteza i modyfikacje poliimidów do membranowej separacji gazów",

wykonanej pod kierunkiem dr hab. inż. Aleksandry Wolińskiej-Grabczyk, prof. nadzw. PAN

Wybór tematyki pracy

Rozprawa doktorska dotyczy bardzo aktualnego obszaru badań z zakresu membranowych technik separacyjnych, w szczególności separacji gazów. Zgodnie z doniesieniami literaturowymi, proponowane nowe materiały polimerowe do separacji gazów wykazują istotne ograniczenia w zakresie zwiększonej przepuszczalności i właściwości separacyjnych, w porównaniu do materiałów istniejących.

W celu uzyskania bardziej efektywnych materiałów, naukowcy zaczęli sięgać po nanomateriały, stanowiące wypełnienia materiałów polimerowych i mogące modyfikować właściwości separacyjne i transportowe membran.

Innym, bardziej złożonym i ambitnym podejściem, jest synteza i modyfikacja polimerów mogąca prowadzić do membran o większej efektywności rozdzielania.

Oceniana rozprawa dotyczy syntezy i modyfikacji poliimidów, stanowiąc dobry przykład próby powiązania struktury polimerów z właściwościami membran zastosowanych w separacji gazów.

Cel rozprawy

Cel i zakres rozprawy zostały przedstawione przez Doktorantkę w części II rozprawy (strony 39-40).

Przedmiotem rozprawy są poliimidowe materiały membranowe na bazie układów "w pełni aromatycznych", wykorzystanych do membranowego usuwania ditlenku węgla z mieszaniny gazów powstających podczas produkcji energii z paliw kopalnych.

Celem pracy była próba powiązania struktury chemicznej oraz morfologii uzyskanych materiałów z ich właściwościami fizykochemicznymi, separacyjnymi i transportowymi w procesie rozdzielania gazów.

Cel rozprawy doktorantka zrealizowała poprzez syntezę i modyfikację serii poliimidów. Ilość uzyskanych, w efekcie syntez i modyfikacji, materiałów jest imponująca i zasługuje na szczególne podkreślenie.

Otrzymane materiały zostały następnie scharakteryzowane z wykorzystaniem szeregu metod analitycznych, fizykochemicznych i spektroskopowych. Określone zostały także permeacje czystych gazów (CO_2 , N_2 i O_2) przez uformowane membrany, w układzie o zmiennej i stałej objętości, w temperaturze 30°C i przy stałej różnicy ciśnień po obu stronach membrany równej 6 bar.

Uzyskane wyniki badań posłużyły doktorantce do szczegółowej analizy parametrów transportowych otrzymanych membran oraz korelacji tych parametrów transportowych z wybranymi parametrami strukturalnymi.

Zrealizowany cel i zakres badań stanowi przykład bardzo dobrze zaplanowanego projektu badawczego.

Strona edytorska rozprawy

Rozprawa została napisana w klasycznym układzie i zawiera 149 ponumerowanych stron, 67 rysunków oraz 28 tabel. Tekst został podzielony na V głównych części i 9 rozdziałów, zawiera ponadto streszczenie w języku polskim i angielskim, spis rysunków i tablic, listę skrótów i symboli, zestawienie literatury oraz wykaz dorobku naukowego. Bibliografia obejmuje listę 154 prac.

Przegląd literaturowy (32 strony) dotyczy zagadnień bezpośrednio związanych z tematyką pracy. W rozdziale 1 Autorka przedstawiła krótkie wprowadzenie w problematykę separacji gazów w warunkach przemysłowych, w kontekście usuwania ditlenku węgla ze spalin. Rozdział 2 zawiera literaturowy przegląd zagadnień związanych z transportem gazów w materiałach membranowych, w tym szczególnie mechanizm sorpcyjno-dyfuzyjny oraz zależność Robesona. W rozdziale 3 Autorka scharakteryzowała poliimidy jako materiały membranowe.

W części III "Część eksperymentalna" Autorka opisała szczegółowo wykorzystywane materiały, wykonane syntezy i modyfikacje, metody prowadzące do charakterystyki otrzymanych materiałów polimerowych i membran.

Omówione zostały także metody eksperymentalne w zakresie separacji gazów (z wykorzystaniem układu permeacyjnego o stałej objętości oraz z wykorzystaniem metody pomiaru szybkości przepływu gazu przez membranę).

Wśród wymienionych metod instrumentalnych brakuje jednak opisu relatywnie nowej i nieczęsto jeszcze stosowanej spektroskopii anihilacji pozytonów (PALS). Ponieważ ta technika

znalazła już zastosowanie w pracach badawczych prowadzonych w grupie prof. Wolińskiej-Grabczyk, powstaje pytanie, czy były jakieś szczególne przyczyny, iż doktorantka nie wykorzystała tej metody do interpretacji wyników?

Część IV rozprawy to wyniki i ich dyskusja. Część ta podzielona została na 4 rozdziały, omawiające poszczególne grupy zsyntezowanych lub zmodyfikowanych polimerów/membran. Każdy z rozdziałów 5-8 kończy się krótkim podsumowaniem uzyskanych wyników.

Część IV (strony 121-126) to podsumowanie i wnioski dotyczące zagadnień omawianych w pracy.

Praca napisana została bardzo starannie, bardzo dobrze pod względem językowym i stylistycznym. W pracy znaleźć można jedynie pojedyncze błędy rzeczowe, typograficzne czy stylistyczne (np. str. 63 "Wszystkie badane PIOH nie rozpuszczają się w CHCl_3 ." – powinno być "żaden"; str. 91 "tendencją").

Ocena merytoryczna rozprawy

W rozdziale 2.3 Autorka opisuje zależność Robesona, czyli zestawieniu selektywności w funkcji współczynnika przepuszczalności. Na ile Autorka zgadza się z opinią, iż zależność Robesona zestawia wyniki badań podstawowych, co nie przekłada się na materiały skomercjalizowane, z których produkuje się membrany i moduły do zastosowań przemysłowych?

Najważniejszą część rozprawy, związaną z uzyskanymi rezultatami pracy eksperymentalnej, Doktorantka przedstawiła w części IV "Wyniki i dyskusja", podzielonej na 4 rozdziały. W rozdziale 5 Autorka przedstawia wyniki związane z charakterystyką poli(hydroksyimidów), w rozdziale 6 – kopol(hydroksyimidy), w rozdziale 7 przedstawione zostały wyniki uzyskane dla modyfikowanych poli(hydroksyimidów), natomiast rozdział 8 to charakterystyka wyników otrzymanych dla polibenzoksazoli i kopolibenzoksazoli.

Autorka wykonała imponującą ilość pomiarów oraz analiz, gromadząc i interpretując ogromną ilość wyników. Taka ilość zgromadzonego materiału doświadczalnego zasługuje na szczególne uznanie. Umieszczone w tekście rysunki i tabele pomagają w śledzeniu toku rozumowania i analizie otrzymanych wyników. Doktorantka starała się znaleźć korelację pomiędzy strukturą polimerów a ich właściwościami.

Uwagi i kwestie do dyskusji:

- strona 64 – czy można wyznaczyć bardziej dokładne wartości M_w i M_n np. poli(hydroksyimidów)?
- proszę o bliższe przedyskutowanie zależności przedstawionych na rysunkach 36-41. Uzyskane wysokie korelacje zależności pomiędzy $\ln(P)$ a $(1/FFV)$ mogą wynikać z faktu, że wykorzystywane są tylko 3 punkty eksperymentalne, z których 2 są położone blisko siebie.

Czy w literaturze przedmiotu można znaleźć potwierdzenie takich zależności? Czy metoda stosowana w pracy do wyznaczenia FFV jest wystarczająco dokładna i precyzyjna?

Rozprawa kończy się rozdziałem podsumowującym, w którym Doktorantka omówiła najważniejsze osiągnięcia naukowe swojej rozprawy. Najważniejszym wnioskiem podsumowującym jest stwierdzenie, iż jednoczesny wzrost przepuszczalności i selektywności można uzyskać, stosując jednocześnie obie metody modyfikacji, tj. kopolimeryzacji z wykorzystaniem odpowiednich monomerów, a następnie termicznej cyklizacji otrzymanych kopolimerów.

Dorobek naukowy Doktorantki obejmuje 5 prac opublikowanych w czasopismach z Listy A MNiSzW, podczas 17 posterów i komunikatów ustnych wygłoszonych podczas konferencji naukowych. Doktorantka zdobyła także 3 nagrody i wyróżnienia (m.in. II nagrodę z konkursie na najlepszy komunikat ustny w języku angielskim, zdobytą podczas 5. Konferencji nt. Perwaporacji, Permeacji Par i Destylacji Membranowej – czerwiec 2017)

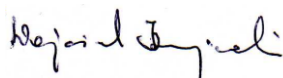
Podsumowanie

Podsumowując, recenzowana rozprawa stanowi przykład bardzo dobrze i szeroko zaplanowanych badań, obejmujących poprawne przygotowanie i przeprowadzenie eksperymentów, jak również wieloaspektową interpretację wyników.

Stwierdzam, iż rozprawa doktorska mgr inż. Magdaleny Wójtowicz "**Synteza i modyfikacje poliimidów do membranowej separacji gazów**" spełnia wymogi stawiane pracom doktorskim, określone w artykule 13 Ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz.U. 2003 nr 65 poz. 595, z późniejszymi zmianami) i wnioskuję o dopuszczenie mgr inż. Magdaleny Wójtowicz do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Wyniki uzyskane w ramach rozprawy doktorskiej zasługują na wyróżnienie, m.in. z uwagi na zakres zaplanowanych badań, jakość uzyskanych wyników oraz ich szerokie rozpowszechnienie w renomowanych czasopismach o zasięgu międzynarodowym i wysokim współczynniku oddziaływania.

Zgłaszam formalny wniosek do Rady Wydziału Chemicznego Politechniki Śląskiej o wyróżnienie pracy doktorskiej mgr inż. Magdaleny Wójtowicz.



dr hab. Wojciech Kujawski, prof. UMK