

Prof. dr hab. inż. Marek Bryjak
Katedra Inżynierii Procesowej i
Technologii Materiałów Polimerowych i Węglowych
Politechnika Wrocławskiej
50-370 Wrocław
Marek.bryjak@pwr.edu.pl

Wrocław, 17.05.2022

Recenzja

rozprawy doktorskiej mgr inż. Klaudii Nocoń-Szmajdy

Poliimidy oraz ich kompozyty jako prekursory nowoczesnych materiałów membranowych do separacji gazów.

Recenzowana praca związana jest z poszukiwaniem nowych materiałów polimerowych do produkcji membran o poprawionej selektywności względem gazów. Proces rozdzielania mieszanin gazowych staje się obecnie popularny w technologii chemicznej, i to nie tylko w rafineriach, o którym pisze Doktorantka, ale również w wielu innych obszarach aktywności przemysłowej. W związku z tym obserwuje się zwiększone zainteresowanie separacjami membranowymi z kluczowym materiałem membranowym, gdyż właściwy jego dobór zwiększa możliwości rozdzielenia mieszanin gazowych. Właśnie podejście materiałowe przedstawione jest w recenzowanej pracy doktorskiej Pani Klaudii Nocoń-Szmajdy. Doktorantka skupiła się na poliimidach i polibenzoksazolach syntezowanych z dibenzwodników oraz diamin posiadających elementy usztywniające lub uelastyczniające strukturę polimeru. Dodatkowo, doktorantka otrzymała materiały membranowe przez fizyczną modyfikację polimeru dodając do matrycy różne napełniacze nieorganiczne czy ciecze jonowe. Tak szeroki wachlarz materiałów pozwolił Pani Nocoń-Szmajdzie na lepsze nawiązanie do istoty jej pracy: określenia zależności między właściwościami końcowego materiału a jego zdolnościami separacyjnymi.

Zanim recenzent przejdzie do omówienia wyników otrzymanych przez Doktorantkę to powinien się wykazać, iż z przeczytał dysertację. Praca doktorska przygotowana została w trzech obszernych rozdziałach: wstępie, metodyce a oraz dyskusji wyników. Cała praca liczy 194 strony, z 20-stronnicowym wstępem, 12-stronicową metodyką i prawie 100-stronicowym

opisem wyników i ich dyskusją. W opracowanym teście Doktorantka cytuje 214 pozycji literaturowych, a swoje rozważania ilustruje 66 rysunkami i 40 tabelami. Na początku dysertacji zebrane zostały skróty, co znacznie ułatwi czytanie tekstu.

We wstępie Doktorantka zamieściła informacje dotyczące podstaw teoretycznych transportu gazów przez membrany zwarte oraz parametrów wykorzystywanych do oceny tego zjawiska. Doktorantka opisała materiały polimerowe i ich kompozyty stosowane do wytwarzania półprzepuszczalnych membran. Pozwala to czytelnikowi na zorientowanie się w aktualnym stanie wiedzy i przybliżyć istotę problem rozdzielania mieszanin gazowych. Na szczególną uwagę zasługuje opis polimerów stosowanych do otrzymywania membran: poliimidów oraz polibenzoksazoli, sposobu ich otrzymywania oraz ich właściwości. Na uzupełnienie Pani Nocoń-Szmajda zebrała informacje związane z kompozytami membranowymi, gdy w polimerach umieszczone są takie napełniacze jak: zeolity, nieporowate lub mezoporowata krzemionki. Tego typu materiały były badane przez Doktorantkę w jej pracy a przygotowany przegląd pozwala łatwo porównać jej wyniki z danymi literaturowymi. Na zakończenie wstępu umieszczono cel pracy oraz sposoby jego realizacji. Jako cel Doktorantka postawiła sobie określenie korelacji między właściwościami otrzymanych membran a ich zdolnościami separacyjnymi. Pozwoli to jej w przyszłości dobierać protokoły syntez tak by otrzymać membrany o pożądanym wskaźniku separacji.

W części metodycznej znajdują się opisy stosowanych syntez oraz technik badawczych pozwalających ocenić właściwości otrzymanych materiałów. Opis otrzymywania polihydroksyimidów, ich kopolimerów, funkcjonalizowania napełniaczy, oraz otrzymywania membran polibenzoksazolowych wskazuje na ogrom pracy włożony przez Doktorantkę w przygotowanie materiału badawczego. Same pomiary właściwości otrzymanych materiałów, ich ilość oraz różnorodność, również budzą szacunek. Zebrane wyniki pozwalają powiedzieć prawie wszystko o badanych polimerach i w pełni je scharakteryzować. Jednocześnie świadczą o dużych umiejętnościach Pani Nocoń-Szmajdy w korzystaniu z nowoczesnych urządzeń pomiarowych.

Ze względu na szerokie spektrum badanych materiałów opracowanie części doświadczalnej, zawierającej opisy syntez oraz wyniki przeprowadzonych badań, stanowiło największe wyzwanie dla Doktorantki. Wybrnęła z niego grupując materiały w klasy i dyskutując każdą z nich oddzielnie. Zatem w pracy pojawiają się rozdziały poświęcone (ko)poliimidom, (ko)polibenzoksazolom, polimerom modyfikowanym cieczą jonową oraz kompozytom polimerowym z zeolitem MFI, krzemionką mezoporowatą MCM-41, czy z krzemionką

nieporowatą. W każdej klasie Pani Nocoń-Szmajda opisała własności fizyko-chemiczne otrzymanych materiałów oraz zdolności separacyjne otrzymanych membran w stosunku do wybranych mieszanin gazowych. Każdy podrozdział kończy się wnioskami wskazującymi na istotne elementy badanej klasy materiałów, które pozwalają polepszyć właściwości separacyjne otrzymanych z nich membran. I tak:

W przypadku klasy (ko)poliimidowej Doktorantka wykazała, iż obecność mostka eterowego w polimerze zwiększa selektywność membrany, jednak robi to kosztem przepuszczalności. Zwiększenie przepuszczalności membran związane jest ze zwiększeniem udziału 4MPD w kopolimerze.

W przypadku klasy (ko)polibenzoksazolowej Doktorantka wykazała poprawę ogólnej charakterystyki separacyjnej membran wywołanej obecnością grup benzokazolowych w polimerze. Dodatkowo, badając efekt obecności mostów eterowych wykazała zmniejszony przyrost przepuszczalności membran w procesie separacji badanych gazów. Wykazana liniowa zależność przepuszczalności od swobodnej objętości pozwalają dobierać membran do określonego procesu biorąc pod uwagę ich morfologie.

W przypadku polimerów modyfikowanych cieczą jonową Doktorantka stwierdziła, iż dla membran poliimidowych zastosowana ciecz jonowa zmniejsza przepuszczalność membran przy niewielkiej poprawie ich selektywności. Natomiast konwersja membran poliimidowych do polibenzoksazolowych w obecności cieczy jonowej powoduje efekt odwrotny: zwiększenie przepuszczalności lecz zmniejszenie selektywności. Dodatkowo, w podwyższonej temperaturze ciecz jonowa ulega degradacji co powoduje pogorszenie właściwości mechanicznych otrzymanych membran. Trochę niezrozumiała jest dla mnie opinia Doktorantki mówiąca o tym, że dodanie do membrany cieczy jonowej o niższej temperaturze degradacji powinno wyeliminować efekt osłabiania materiału. Skoro wywołany jest on obecnością produktów degradacji to dlaczego ciecz o niższej temperaturze degradacji ma być lepsza? Będąc przy cieczach jonowych mam kolejne pytanie – jakie było kryterium wyboru właśnie tej cieczy jonowej?

W przypadku matryc polimerowych domieszkowanych zeolitem MFI Doktorantka zauważyła poprawę przepuszczalności membran, przy czym lepsze efekty były zauważone dla membran polibenzoksazolowych. Membrany domieszkowane posiadały lepsze właściwości mechaniczne niż ich odpowiedniki bez zeolitu. Pozwoliło to Pani Nocoń-Szmajdzie sformułować wniosek o przydatności zeolitu do wytwarzania membran typu MMM.

W przypadku matryc polimerowych domieszkowanych mezoporowatą krzemionką MCM-41 Doktoranta stwierdziła dodatni jej wpływ na przepuszczalność membran. Dotyczy

to również membran polibenzoksazolowych. Jednak wytrzymałość mechaniczna membran zależy od ilości napełniacza wprowadzonego do matrycy polimerowej

Podobnie jak w przypadku membran polimerowych z mezoporowatą krzemionką, w przypadku kompozytów z nieporowatą krzemionką Doktoranta zauważyła poprawę przepuszczalności membran, lepszą dla membran polibenzoksazolowych niż poliimodowych, po dodaniu do materiału nieporowatej krzemionki.

Przedstawiony opis poszczególnych klas membran pozwolił Autorce na wyciągnięcie końcowych wniosków, w których przedstawiła efekty wywołane obecnością grup funkcyjnych w matrycy polimerowej i domieszkowaniem polimerów różnymi napełniaczami. W pełni się zgadzam z przedstawionymi wnioskami i nie mam do nich żadnych uwag.

Wnioski końcowe

Po zapoznaniu się z rozporową doktorską oraz z publikacjami, które powstały w trakcie jej realizacji, stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr inż. Klaudii Nocoń-Szmajdy zatytułowana **Poliimidy oraz ich kompozyty jako prekursory nowoczesnych materiałów membranowych do separacji gazów** spełnia wymagania stawiane przez Ustawę Prawo o szkolnictwie wyższym z dnia 20 lipca 2018 a także zwyczajowe kryteria stawiane rozprawą doktorską. Wnioskuje o jej przyjęcie i dopuszczenie Doktorantki do dalszych etapów postępowania przed Radą Naukową CMPW w Zabrzu. Jednocześnie wnioskuję o wyróżnienie pracy doktorskiej Pani Klaudii-Nocoń-Szmajdy. W jej realizację włożyła ogrom pracy a zebrane wyniki pozwalają tak dobierać materiały by otrzymane membrany wykazywały polepszone właściwości separacyjne mieszanin gazowych.



Marek Bryjak