



Politechnika
Śląska



UCZELNIA
BADAWCZA
FIZYKOCHEMIA I TECHNOLOGIA POLIMERÓW

Wydział Chemiczny
Katedra Fizykochemii i Technologii Polimerów
prof. dr hab. inż.
Dorota NEUGEBAUER

Gliwice, 03.06.2022 r.

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Klaudii Nocoń-Szmajdy
pt.: *Poliimidy oraz ich kompozyty jako prekursorzy nowoczesnych materiałów
membranowych do separacji gazów*

Praca wykonana w Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych PAN w Zabrze
Promotor: dr hab. inż. Aleksandra Wolińska-Grabczyk, prof. PAN

Wieloskładnikowe mieszaniny, zarówno gazowe jak i ciekłe, np. takie jak powietrze, gaz ziemny czy ropa naftowa, mogą być cennym źródłem pożądanych substancji, podobnie jak mieszaniny otrzymywane w wyniku reakcji chemicznych. W każdym z tych przypadków wymagany jest etap ich wyodrębnienia, co stanowi istotne zagadnienie w różnorodnych procesach, w tym także na skalę przemysłową. Powszechnie znana technika rozdzielania, jaką jest destylacja, jest efektywna, ale niekorzystna pod kątem ekonomicznym ze względu na duże zużycie energii. Poszukiwania alternatywnych bardziej energooszczędnych metod separacji doprowadziły do rozwoju technik membranowych, w których główną rolę pełni membrana czyli przegroda półprzepuszczalna wykazująca zdolność przepuszczania jednej substancji, a zatrzymania drugiej. Proces separacji określają zasady transportu aktywnego lub pasywnego, który odbywa się ze względu na różnicę ciśnienia po obydwu stronach membrany poprzez dyfuzję, włączając osmozę spontaniczną lub wymuszoną. Doskonałymi materiałami, z których przygotowuje się stałe membrany są polimery, w tym jonowymienne i „inteligentne”. Wśród nich są także membrany porowate, gdzie obok budowy łańcucha polimerowego, wielkość i ilość porów stanowi ważny parametr w transporcie i efektywnej separacji.

Zagadnienia podjęte w rozprawie doktorskiej przez mgr Klaudię Nocoń-Szmajdę wpisują się w aktualne trendy z zakresu membran polimerowych do rozdziału mieszaniny gazów, które powinny wykazywać stabilność termiczną i mechaniczną, a jednocześnie zdolność przepuszczania przy zachowaniu optymalnej selektywności. W tym celu Doktorantka otrzymała serię poliimidów, z których przygotowała membrany, a w następnej kolejności poddała je termicznej obróbce uzyskując membrany polibenzoksazolowe w wyniku cyklizacji z udziałem grupy hydroksylowej w pozycji *orto* do grupy imidowej. Specyfika strukturalna obydwu rodzajów łańcuchów polimerowych zawierających usztywniające pierścienie aromatyczne i heterocykliczne warunkuje termostabilność, ale niekoniecznie wytrzymałość mechaniczną. Poprzez wprowadzenie mostków eterowych, grup trifluorometylowych, czy też grup metylowych przy pierścieniu benzenowym Doktorantka próbowała wpływać na poprawę właściwości otrzymanych membran. W związku z tym zaplanowała badania, które obok podstawowej charakterystyki fizykochemicznej, termicznej i mechanicznej materiałów polimerowych, obejmowały badania transportu mieszaniny gazów, uwzględniając parametry przepuszczalności i selektywności.

Rozprawa ma układ standardowy, obejmuje 194 strony, na które składają się: *Spis stosowanych skrótów i symboli* (5 stron), *Spis rysunków i Spis tablic* (4+4 strony), *Streszczenie i Abstract* (2+2 strony), *Część literaturowa* (34 stron), *Cel i zakres rozprawy doktorskiej* (2 strony), *Część eksperymentalna* (14 stron), *Wyniki i dyskusja* (94 strony), *Podsumowanie i wnioski* (5 stron), *Bibliografia* (20 stron) oraz *Dorobek naukowy* (3 strony).

Wstęp teoretyczny Autorka rozpoczęła od wprowadzenia do tematyki membranowej separacji gazów, która ewaluowała ze względu na możliwość doskonalenia materiałów stosowanych do produkcji membran. W kolejnym rozdziale omówiła podstawy transportu cząsteczek gazu przez membrany gęste skupiając się na mechanizmie rozpuszczania-dyfuzji, gdzie istotną rolę odgrywa przepuszczalność. W związku z tym charakterystyka opiera się na współczynniku dyfuzji określającym szybkość przenikania cząsteczek gazu przez membranę oraz współczynniku rozpuszczalności definiującym ilość substancji rozpuszczonej w membranie. Z kolei mając na uwadze układ, w którym wyróżnia się na strumień mieszaniny gazów, tj. nadawę, strumień gazu selektywnie przechodzący przez membranę, tj. permeat, oraz strumień zawracany tj. retenant, transport gazów charakteryzuje współczynnik permeacji definiujący ilość przetransportowanego gazu przez membranę, zaś zdolność separacyjną membran określa selektywność. Korelację obydwu tych parametrów opisuje zależność Robesona, która w przypadku homogenicznych membran polimerowych wskazuje na spadek selektywności przy wzroście przepuszczalności. Ostatni rozdział przedstawia przegląd materiałów membranowych, które znajdują zastosowanie w przemyśle. Wśród nich Autorka wyróżniła materiały polimerowe I generacji, do której należą polisulfony, octany celulozy, poli(tlenki fenylenu), poliaramidy i poliimidy oraz materiały polimerowe nowej generacji z podziałem na polimery o wewnętrznej porowatości (PIM), perfluoropolimery, poliimidy i polibenzoksazole. W przypadku tych dwóch ostatnich grup polimerów, które stanowiły podstawę pracy badawczej, omówiła także ich metody otrzymywania. W literaturze znaczną uwagę poświęca się także membranom o mieszanej matrycy (MMM), które należą do materiałów kompozytowych ze względu na polimerową matrycę i rozproszone w niej cząstki wypełniacza nieorganicznego (porowaty vs nieporowaty). Warto zauważyć, że w przypadku membran wykonanych z porowatych materiałów nieorganicznych, zyskują one przewagę nad materiałami polimerowymi ze względu na dużą stabilność termiczną i korzystne właściwości transportowe, chociaż posiadają słabe właściwości mechaniczne i wyższe koszty wytwarzania. Dlatego połączenie tych materiałów, które wykazują optymalną kompatybilność, jest dogodnym rozwiązaniem pozwalającym na opracowanie dobrze funkcjonujących membran kompozytowych o udoskonalonych właściwościach transportowych.

Doktorantka opracowała przegląd literaturowy na podstawie 214 pozycji, które w większości zostały opublikowane po 2000 roku, co potwierdza aktualność tematyki prowadzonych badań zarówno w zakresie chemii polimerów, jak i materiałów membranowych.

Praca badawcza p. mgr Nocoń-Szmajdy obejmuje następujące zagadnienia:

- i) synteza (ko)poliimidów o zróżnicowanej strukturze za pomocą polikondensacji dibezwodników (BPADA, 6FDA) z diaminami (HAB, 4MPD) i przygotowanie membran;
- ii) termiczna konwersja membran (ko)poliimidowych do (ko)polibenzoksazolowych;
- iii) przygotowanie membran na bazie polimerów domieszkowanych cieczą jonową, tj. tetrafluoroboranem 1-butylo-3-metyloimidazolu;
- iii) przygotowanie membran kompozytowych na bazie polimerów z dodatkami nieorganicznymi, tj. mikroporowaty zeolit (MF1) vs mezoporowata krzemionka (MCM-41 i VMCM-41) vs nieporowata krzemionka (SiO₂ pirogeniczna i *in situ* wprowadzana do roztworu poliimidu lub poliaminokwasu).

W części pracy omawiającej wyniki poszczególne rozdziały mają jednorodny układ, tj. przedstawiają podstawową charakterystykę fizykochemiczną materiału, a następnie badania właściwości termicznych, mechanicznych i transportowych oraz podsumowanie wyników. Charakterystykę fizykochemiczną Doktorantka opracowała przy użyciu metod spektroskopowych (NMR, FT-IR) potwierdzając strukturę otrzymanych polimerów oraz badając ich rozpuszczalność, lepkość zredukowaną i gęstość, wraz z wyznaczeniem ułamkowej objętości swobodnej (FFV). Amorficzny charakter polimerów i odległości międzyłańcuchowe (*d*-spacing) określiła za pomocą szerokokątnej dyfrakcji rentgenowskiej (WAXS), zaś spektroskopia czasów życia pozytonów (PALS) posłużyła do wyznaczenia trzech składowych parametrów odpowiadających anihilacji *o*-pozytonu, promieniowi objętości swobodnych i intensywności składowej długożyjącej (τ_3 , R i I_3). W przypadku zeolitu spektroskopia rentgenowska potwierdziła ich krystaliczną strukturę poprzez obecność charakterystycznych odbić dyfrakcyjnych. Średnicę mikroporów i porowatość wyznaczono za pomocą analizy izoterm adsorpcji (BET). Charakterystyka termiczna obejmowała wyznaczenie temperatury przejścia szklistego (T_g za pomocą DSC) oraz temperatury ubytku 5% masy polimeru, konwersji w wyniku dekarboksylacji, i temperatury rozkładu ze wskazaniem pozostałości części stałych w 800°C ($T_{5\%}$, T_{TR} , T_{deg} za pomocą TGA), a stopień konwersji obliczono jako iloraz zmierzonego ubytku masy do wartości teoretycznej. Charakterystyka mechaniczna próbek folii polimerowych została wykonana na podstawie testów wytrzymałościowych (Instron) w celu określenia modułu Younga, wytrzymałości na rozciąganie i wydłużenia względnego (E , R_m , A). Charakterystyka transportowa membran polimerowych opierała się na wyznaczeniu współczynników permeacji czystych gazów (P), tj. azotu, tlenu, helu i dwutlenku węgla, jak również określono selektywność dla trzech rodzajów mieszaniny gazów (α), tj. O₂/N₂, CO₂/N₂ i He/N₂, po czym przedstawiono zależności selektywności rozdzielania od przepuszczalności dla CO₂ na wykresie Robesona ($\alpha_{CO_2/N_2} = f(P_{CO_2})$) oraz półlogarytmicznej zależności przepuszczalności od odwrotności objętości swobodnych. Doktorantka przeprowadziła także analizę morfologii membran za pomocą technik mikroskopowych (SEM, EDS), aby sprawdzić stopień rozproszenia cząstek poszczególnych wypełniaczy nieorganicznych.

Badania wykazały, że na w/w właściwości można wpływać poprzez strukturę polimeru wprowadzając objętościowo duże grupy ($-\text{CH}_3$, $-\text{CF}_3$) i mniej sztywne grupy ($-\text{O}-$), jak również stosując modyfikację chemiczną w wyniku termicznej dekarboksylacji oraz modyfikację fizyczną dodając ciecz jonową lub nieorganiczny wypełniacz. Obiecujące wyniki uzyskano dla membran otrzymanych z poliimidu, który zawierał grupy metylowe i mostki eterowe, co miało wpływ na obniżenie temperatury konwersji do polibenzoksazoli, bardzo dobrą kompatybilność ze stosowanymi wypełniaczami oraz poprawę selektywności podczas separacji gazów. Dodatek cieczy jonowej powodował obniżenie temperatury konwersji i pogorszenie właściwości mechanicznych, a nie miał znaczącego wpływu na zmianę selektywności membran pomimo, że wzrosła przepuszczalność membran polibenzoksazolowych. Podobne właściwości transportowe uzyskano dla membran kompozytowych z dodatkiem nieporowatej krzemionki pirogenicznej. W przypadku dodatku zeolitu lub mezoporowatej krzemionki zaobserwowano wzrost przepuszczalności szczególnie dla membran z polimerów z grupami trifluorometyłowymi o dużej sztywności (6FDA-HAB), która wiązała się z obniżeniem wytrzymałości mechanicznej. Jak wykazano objętość swobodna jest parametrem decydującym o właściwościach transportowych, które także zależą od struktury polimeru i udziału składnika porowatego. Ze względu na zadowalające właściwości transportowe Doktorantka wytypowała poliimidy zawierające jednostki 6FDA jako najlepszy materiał bazowy do dalszych modyfikacji.

Sposób przedstawienia badań i interpretacja wyników nie budzą zastrzeżeń merytorycznych, chociaż niektóre zagadnienia wymagają uzupełnienia lub wyjaśnienia:

1) Na str. 34 znajduje się następujące stwierdzenie *...poliamidy otrzymywane są w reakcji polimeryzacji stopniowej lub też w polikondensacji...* W związku z tym nasuwa się pytanie co Autorka rozumie pod pojęciem polimeryzacja stopniowa?

2) W przeglądzie literaturowym jest ogólnie wspomniane o cieczach jonowych jako dodatkach zwiększających funkcjonalność membran polimerowych. Proszę podać jakie są to ciecze jonowe? Dlaczego do badań wybrano tetrafluoroboran 1-butylo-3-metyloimidazolu, który nie spowodował znaczącej poprawy właściwości membran polimerowych?

3) W ramach pracy wyznaczono lepkość i gęstość, natomiast nie podano wartości mas molowych, chociaż w komentarzu na str 100 jest stwierdzenie *...polimery o podobnych masach molowych...* W jaki sposób na bazie pomiarów wiskozymetrycznych można określić masę molową?

4) Wzór FFV_{MMM} na str. 120 wymaga wyjaśnienia parametrów, których symbole różnią się od tych we wzorze zamieszczonym w części eksperymentalnej (str.69).

5) Zastosowane do badań mechanicznych grubości próbek MMM zawierających SiO_2 posiadały szeroki zakres, tj. 41-170 μm . Jaki to może mieć wpływ na wyniki? Jakie były grubości próbek dla pozostałych rodzajów materiałów? Czy konwersja termiczna miała wpływ na zmianę grubości membran?

6) Na str. 98 jest następujący komentarz do tab.14 ...*najwyższy wzrost T_{deg} wynoszący $36^{\circ}C$ w porównaniu do prekursora odnotowuje się do polimeru 6FDA-HAB PBO...*, ale w tab. 8 dla wspomnianego prekursora wartości te są podobne (589, 677 vs 590, 669), tak samo jest w przypadku BPADA-HAB(PBO). Dla pozostałych dwóch polimerów wzrost T_{deg} jest mniejszy. W związku z tym czego dotyczy ten komentarz?

7) Rys. 58 zawiera dwie różne skale osi Y, co utrudnia jego właściwą interpretację bez szczegółowego wnikania w wartości podane na drugiej osi, gdyż wskazuje na różnicę pomiędzy MMM i MMM PBO, podczas gdy jej nie ma.

8) Jak należy poprawnie zapisać grupę w strukturze na rys. 14 rząd 2 i 3 (po lewej stronie)?

9) Proszę wskazać potencjalne procesy separacji gazów, gdzie mogą znaleźć zastosowanie badane membrany?

Rozprawa jest napisana językiem poprawnym, chociaż Autorce nie udało się uniknąć takich błędów jak: niezachowanie podstawowych zasad zapisu nazwy polimerów (np. poli(amidokwas), poli(hydroksyimid), poli(winylotrimetylosilan) chociaż używała też poprawnego zapisu politetrahydrofuran czy politetrafluoroetylen; ponadto jest tlenek polifenylenu zamiast poli(tlenek fenylenu)); skróty myślowe (np. docyklizowanie utworzonych folii, zwiększenie rozmiarów i/lub ilości objętości swobodnych); brak wyjaśnienia symboli lub ich błędne wprowadzenie (np. D_0 , D_a we wzorze (4) lub $T_{5\%}$ zamiast T_{TR} w opisie do tab.19); brak numeru równania (np. „równanie ?? w części eksperymentalnej” str.124); niefortunne sformułowania (np. polimery segmentowe str. 32, swobodne folie str. 75, dobra dyspersja str.157).

Mając na uwadze wykonaną pracę badawczą, od syntezy polimerów i przygotowania membran poprzez ich charakterystykę do wykazania możliwości praktycznego zastosowania, Doktorantka wykazała się umiejętnościami preparatywnymi i znajomością różnorodnych technik analitycznych. Ponadto, Pani mgr Nocoń-Szmajda udowodniła, że z powodzeniem potrafi interpretować otrzymane wyniki, zarówno w zakresie chemii i fizykochemii polimerów, jak i materiałów membranowych.

Na dorobek naukowy Doktorantki składa się 6 publikacji w czasopismach z listy filadelfijskiej o zasięgu międzynarodowym (IF: 3,862 – 7,312), wśród których 5 obejmuje zagadnienia związane z tematyką pracy doktorskiej, a w trzech z nich Pani Klaudia jest pierwszym autorem. Jej aktywność konferencyjną potwierdzają komunikaty wygłoszone w jęz. polskim i angielskim (5) oraz zaprezentowane postery (3), a co więcej za część z nich otrzymała nagrody za najlepszą prezentację (3). Doktorantka uczestniczy w realizacji projektu Sonata (do czerwca 2023r.), zaś badania w zakresie pracy doktorskiej prowadziła w ramach projektu CMPW przyznanego na drodze konkursu w 2019 r. z dotacji na finansowanie działalności służącej rozwojowi młodych naukowców oraz uczestników studiów doktoranckich.



Politechnika
Śląska



UCZELNIA
BADAWCZA
#INICJATYWA DOŚKONALOSCI

Podsumowując, przedstawioną do recenzji pracę doktorską oceniam bardzo dobrze, Autorka otrzymała membrany poliimidowe i polibenzoksazolowe oraz kompozytowe o dużym potencjale separacji gazów. Recenzowana praca spełnia kryterium nowości naukowej, co zostało udokumentowane artykułami opublikowanymi w czasopismach o dużym wskaźniku oddziaływania. Na tej podstawie stwierdzam, że rozprawa doktorska spełnia wymagania określone w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (j.t. Dz.U. z 2020 r. poz. 85, z póź. zm.) i wnioskuję o dopuszczenie mgr inż. Klaudii Nocoń-Szmajdy do dalszych etapów przewodu doktorskiego.