

Politechnika Śląska
Wydział Chemiczny
Katedra Fizykochemii i Technologii Polimerów
Ul. M. Strzody 9, 44-100 Gliwice

Gliwice, 13.07.2020

Dr hab. inż. Aleksandra Rybak
Email: Aleksandra.rybak@polsl.pl

Recenzja

rozprawy doktorskiej mgr Katarzyny Knozowskiej, zatytułowanej
"Heterogeniczne membrany polimerowe do perwaporacyjnego rozdzielania ciekłych mieszanin organicznych",

wykonanej pod kierunkiem Dr hab. Wojciecha Kujawskiego, prof. UMK

Wybór tematyki pracy

Przedstawiona do oceny rozprawa doktorska dotyczy zastosowania membranowych technik separacyjnych, w tym przypadku perwaporacji do rozdzielania ciekłych organicznych mieszanin dwuskładnikowych lub wieloskładnikowych. Do głównych problemów z jakimi muszą obecnie się borykać badacze należy w procesie perwaporacji organiczno-organicznej problem niskiej selektywności i ograniczonej stabilności materiału membranowego oraz konieczność doboru unikalnych membran prawie dla każdej grupy rozdzielanych składników. Problem z ograniczoną selektywnością może zostać rozwiązany poprzez wprowadzenie odpowiednich modyfikacji. Natomiast poprawę stabilności można uzyskać za pomocą przeprowadzenia procesu sieciowania materiału membrany oraz wprowadzenia do matrycy polimerowej mikro- i nanonapełniaczy, uzyskując MMMs.

W powyższej rozprawie Doktorantka proponowała syntezę heterogenicznych membran opartych o matrycę polimerową PDMS i Pebax 2533 oraz dodatki w postaci zdyspergowanych nanocząstek natywnych i zhydrofobizowanych tlenków metali (glinu, tytanu i cyrkonu), sieci metaloorganicznych (MOF-808-TFA, MOF-808-PFPA) oraz zeolitów (ZIF-8). Stworzone membrany zastosowano w separacji mieszanin polarno/niepolarnych (eter butylowo etylowy/etanol (ETBE/EtOH), octan etylu/etanol (EtAc/EtOH) i octan etylu/izopropanol (EtAc/IPA)) poddając je procesowi perwaporacji. Swoistą nowością proponowaną przez Doktorantkę było zastosowanie Parametrów Rozpuszczalności Hansena do interpretacji wyników perwaporacji organiczno-organicznej oraz określenie wpływu obecności wody na efektywność membran w procesie separacji.

Cel rozprawy

Cel i zakres rozprawy zostały przedstawione przez Doktorantkę w rozdziale III rozprawy (strony 81-83).

Przedmiotem powyższej pracy doktorskiej są natywne i heterogeniczne membrany oparte o PDMS i Pebax 2533 oraz dodatki w postaci nanocząstek tlenków metali (Al_2O_3 , TiO_2 i ZrO_2), sieci metaloorganicznych (MOF-808-TFA i MOF-808-PFA) oraz zeolitów (ZIF-8), przeznaczone do rozdzielania różnorodnych mieszanin polarno/niepolarnych.

Główny cel niniejszej pracy doktorskiej stanowiło opracowanie nowych materiałów membranowych o zadowalającej selektywności w procesie rozdzielania mieszanin polarno/niepolarnych oraz dobrej stabilności chemicznej i mechanicznej. Został on zrealizowany poprzez syntezę szeregu sieci metaloorganicznych (ZIF-8, MOF-808-TFA i MOF-808-PFA) i modyfikację powierzchniową proszków tlenków metali (Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2) z wykorzystaniem perfluoroalkilosilanów (FC12), których następnie użyto w charakterze nanonapełniaczy w procesie formowania zmodyfikowanych membran opartych na PDMS i Pebax 2533. Zsyntetyzowane nanonapełniacze oraz natywne i zmodyfikowane membrany zostały poddane charakterystyce fizykochemicznej z zastosowaniem wybranych metod instrumentalnych i analitycznych. Wytworzone membrany poddano również badaniu ich właściwości separacyjno-transportowych w perwaporacji organiczno-organicznej mieszanin octan etylu/etanol, octan etylu/izopropanol, eter *tert*-butylowo etylowy/etanol, które następnie porównano z wynikami uzyskanymi dla komercyjnych membran polimerowych. Wyniki przeprowadzonych badań posłużyły następnie do określenia korelacji pomiędzy rodzajem membrany, nanonapełniaczem, a właściwościami selektywno-transportowymi w perwaporacyjnym rozdzielaniu mieszanin: octan etylu/etanol, octan etylu/izopropanol oraz eter *tert*-butylowo etylowy /etanol. Ponadto Doktorantka wzięła pod uwagę 2 zagadnienia badawcze, jakimi było: określenie wpływu obecności wody na efektywność procesu separacji oraz określenie interakcji w trakcie sorpcji pomiędzy rozdzielanymi substancjami a membraną za pomocą skorelowanych Parametrów Rozpuszczalności Hansena.

Przedstawiony i zrealizowany cel oraz zakres badań świadczy o bardzo dobrym przygotowaniu Doktorantki do prowadzonych badań.

Strona edytorska pracy doktorskiej

Praca doktorska ma układ typowy i składa się z 223 stron, 60 rysunków i 28 tabel. Została ona podzielona na sześć głównych rozdziałów, składających się z licznych podrozdziałów, poprzedzonych spisem rysunków i tabel, wykazem stosowanych skrótów i symboli oraz streszczeniami w języku polskim i angielskim. Pracę kończą załączniki, bibliografia, składająca się z 231 prac oraz wykaz dorobku naukowego.

W pierwszym rozdziale stanowiącym wprowadzenie, składającym się z 3 podrozdziałów Doktorantka przedstawiła ogólną charakterystykę technik membranowych oraz ich zastosowanie w przemyśle i medycynie. Następnie skupiła się na definicji membran, różnych sposobach ich klasyfikacji, historii rozwoju technik membranowych oraz opisie procesu transportu rozdzielanych składników przez membranę.

Drugi rozdział składał się z aż 9 podrozdziałów. W pierwszych trzech podrozdziałach Autorka przedstawiła ogólną charakterystykę procesu perwaporacji i jego zastosowania, wielkości charakteryzujące efektywność rozdzielania w perwaporacji (współczynnik separacji (β), strumień całkowity (J_t) strumienie cząstkowe (J_i), współczynnik wzbogacenia (E_i), Perwaporacyjny Współczynnik Separacji (PSI)) oraz mechanizmy transportu z jakimi możemy się spotkać w trakcie przeprowadzania tego procesu. Czwarty podrozdział został poświęcony omówieniu Parametrów Rozpuszczalności Hansena oraz ich zastosowania do oceny powinowactwa pomiędzy membraną a rozpuszczalnikiem. W następnym rozdziale omówiono cały szereg różnych metod formowania membran do perwaporacji, takich, jak: metoda inwersji faz, metoda powlekania przez zanurzenie oraz polimeryzacja międzyfazowa.

Następne dwa podrozdziały dotyczyły charakterystyki procesu separacji mieszanin organiczno-organicznych oraz problemu związanego z doбором odpowiedniej membrany do separacji mieszanin polarno/niepolarnych (głównie hydrofilowych).

W ósmym podrozdziale Doktorantka przeprowadziła charakterystykę membran polimerowych na bazie poli(dimetylosiloksanu) i blokowego kopolimeru poli(eteroamidowego) oraz ich potencjalnego zastosowania w procesach separacji gazów i perwaporacji. Dziewiąty z kolei podrozdział dotyczył charakterystyki membran heterogenicznych MMM i nanowypełniaczy (MOF, tlenki metali) oraz ich potencjalnych zastosowań.

Czwarty rozdział składający się z 5 podrozdziałów stanowił „Część eksperymentalną”. Doktorantka w sposób szczegółowy opisała w nim stosowane materiały i odczynniki, metody przygotowania membran natywnych opartych o Pebax 2533 i PDMS, modyfikację tlenków metali, syntezy ZIF-8, MOF-808-TFA i MOF-808-PFPA oraz przygotowanie membran heterogenicznych na bazie Pebax 2533 i PDMS oraz zsyntetyzowanych nanododatków. Przedstawiono również metody fizykochemicznej charakterystyki nanonapełniaczy i membran (SEM, TEM, XRD, TGA, DLS, BET, AFM, FTIR) oraz metodę pomiaru wartości kąta zwilżania i swobodnej energii powierzchniowej, a także stopnia spęczenia membran. Autorka omówiła również metodykę przeprowadzenia eksperymentów techniką perwaporacji próżniowej oraz analizy składu nadawy i permeatu metodą chromatografii gazowej. W przypadku membran komercyjnych (Pervap™1060, Pervap™2216, DuraMem™150) wykorzystano dwuskładnikowe mieszaniny rozpuszczalników organicznych: aceton/etanol, aceton/butanol oraz etanol/butanol. Natomiast dla przygotowanych membran wykorzystano mieszaniny eter butylowo etylowy/etanol, octan etylu/etanol i octan etylu/izopropanol w różnych stosunkach masowych.

Rozdział piąty „Wyniki i dyskusja” składa się z sześciu podrozdziałów, w których Doktorantka omawia najpierw wyniki dotyczące właściwości powierzchniowych, separacyjnych i transportowych komercyjnych membran. Następnie przechodząc do charakterystyki wpływu czasu sieciowania membran Pebax 2533 na ich właściwości powierzchniowe, separacyjne i transportowe. Kontynuację stanowiła charakterystyka membran heterogenicznych opartych o Pebax 2533 z dodatkiem ZIF-8, PDMS z MOF-808-TFA i MOF-808-PFPA, PDMS i Pebax 2533 zawierających zhydrofobizowane tlenki metali, obejmująca ich właściwości fizykochemiczne, Parametry Rozpuszczalności Hansena, stopień spęczenia membran oraz ich parametry separacyjne i transportowe w separacji rozpuszczalników polarno/niepolarnych. Ostatni podrozdział dotyczy badania wpływu zawartości wody na efektywność perwaporacyjną badanych membran w rozdzielaniu mieszanin polarno/niepolarnych.

Rozdział szósty stanowi podsumowanie wyników przedstawionych w pracy doktorskiej. Oceniana praca doktorska została napisana w sposób staranny, także pod względem językowym i stylistycznym, chociaż Autorka nie ustrzegła się pojedynczych błędów:

Błędy stylistyczne:

Str. 42

„Metoda ta pozwala na utrzymaniu stałego poziomu substancji czynnej we krwi i pozwala na zredukowanie ilości przyjmowanych tabletek (przedłużone uwalnianie leku).”

„Do ciekawych, nowych perspektywicznych zastosowań membran, można zaliczyć ogniwa paliwowe [13], baterie litowo-powietrzne [14] czy separacja powietrza z użyciem membran heterogenicznych zawierających cząstki magnetyczne [15].”

Str. 45

„W przypadku filtracji skrośnej, separowana mieszanina transportowana jest równolegle do powierzchni membrany, co redukuje problem powstawanie placka filtracyjnego (Rys. 2B) [5].”

Str. 46

„Z zależności od zastosowanej membrany, transport składników przez membranę można opisać za pomocą trzech mechanizmów modelowych: transportu konwekcyjnego, rozpuszczania-dyfuzji oraz transportu ułatwionego [16].”

„Membrany porowate składają się ze stałej matrycy z określonych porami, które charakteryzują się wielkością w przedziale od 2 nm do 1 μm .”

Str. 47

„Stosowane są do rozdzielania składników o podobnej wielkości różniących się właściwościami fizykochemicznym [21].”

Str. 49

„Termin „perwaporacja” został prowadzony przez Kobera w 1917 [16, 23].”

Str. 56

„Przekształcenie tych dwóch współczynników jest możliwe przy założeniu, że istnieje hipotetyczna ciecz, która jest w równowadze z roztworem nadawy, co pozwala na przedstawienie równowagi ciecz-piecz w postaci [16].”

str. 61

„Bardzo ważnym elementem w procesie formowanie membran kompozytowych jest dobór odpowiedniego mikroporowatego podłoża, które powinno się charakteryzować określoną wielkością porów równomiernym rozkładem porów [49, 53].”

Str. 71

„Jeśli to budowy zostały użyte ligandy mające składzie atom azotu to są to związki z grupami amidowymi, imidazolowymi, cyjanowymi czy pirydynowymi.”

Str. 89

„roztworu polimeru, przygotowanego we opisu w p. 4.2.1, dodano odpowiednią ilość nanonapełniacza, tak,.....”

„4.3.1. Badania struktury i właściwości fizykochemicznych nanonapełniaczy i membran”

Str. 131

„Występowanie histerezy może być związane z histerezy, z kompresją gazu w przestrzeniach między krystalitami.”

Str. 149

„Bazując na powyższych wynikach, zdecydowano się zastosować zhydrofobizowanych tlenków metali w separacji organicznych mieszanin polarno/niepolarnych (eter butylowo etylowy/etanol, octan etylu/etanol i octan etylu/izopropanol).”

„Modyfikacja membran za pomocą hydrofobowych cząstek wprowadzi do zwiększenie powinowactwa heterogenicznych membran do niepolarnego składnika separowanej mieszaniny.”

Str. 150

„Analiza termogravimetryczna potwierdziła także, że degradacja zhydrofobizowanych tlenków jest procesem dwuetapowych.”

Str. 160

„Dodatkowo uzyskane wyniki wykazały korelację pomiędzy wartości SFE a wartością kąta zwilżania.”

Str. 161

„Uformowane natywne i heterogeniczne membrany na bazie PDMS i Pebax 2533 zostały poddane analizie termogravimetrycznej celem określenia ich stabilności termicznej.”

Str. 165

„Parametry Rozpuszczalności Hansena membran PDMS i Pebax 2533 zawierających zhydrofobizowane tlenki metali”

Str. 173

„Ponadto należy wspomnieć, że niekompatybilność matrycy polimerowej i nanonapełniacza przyczynia się utworzenia bardziej porowatej struktury, co ułatwia transport rozdzielanej mieszaniny [192].”

Str. 181

„Porównując wartości współczynnika wzbogacenia wody, można zaobserwować, że membrany zmodyfikowane za pomocą zhydrofobizowanych tlenkami metali wykazują mniejszą wartość tego współczynnika w porównaniu z membranami zawierającymi natywne tlenki.”

Str. 185

„W przypadku membran natywnych membran PDMS i Pebax 2533 zaobserwowano, że pomimo hydrofobowego charakteru, membrany preferencyjnie transportują wodę z nadawy do permeatu (rozdziel mieszaniny EtAc/EtOH i EtAc/IPA) Rys. 60 A-D.”

Str. 189

„wykazano, że proces modyfikacji membran prowadzi do poprawy właściwości separacyjno-transportowej (wzrost wartości współczynnika β) w stosunku do natywnych PDMS i Pebax 2533”

„...wykazała 1,3-krotny wzrost parametru β przy separacji ETBE/EtOH względem natywnej, a Pebax 2533/TDI/ZIF(10%mas.) był bardziej efektywny 1,6 razy.”

Strona merytoryczna pracy doktorskiej

W rozdziale 2.3. Autorka opisuje różne mechanizmy transportu w trakcie procesu perwaporacji. Czy rozważała wzięcie pod uwagę mechanizmów transportu w membranach heterogenicznych, uwzględniających istnienie w membranie kilku faz: organicznej, nieorganicznej oraz fazy przejściowej?

Uwagi :

1. Rozdział 2.8.2. Membrany na bazie blokowego kopolimeru poli(eteroamidowego)

Dlaczego w opisie zastosowania Pebax w separacji organiczno-organicznej nie podano konkretnych wartości odnośnie współczynników separacji oraz strumienia (str. 69)?

2. Rozdział 2.9.1. Sieci metaloorganiczne (MOF)

W rozdziale przedstawiono wiele informacji na temat zastosowania MOF w separacji mieszanin gazów. Dlaczego znacznie mniej informacji dotyczyło separacji mieszanin ciekłych?

Rozdział czwarty stanowi część eksperymentalną, składającą się z 6 podrozdziałów.

W rozdziale 4.2.1. Autorka przedstawiła metodę przygotowania membran natywnych na bazie Pebax 2533 i PDMS. Czy w ramach procedury wykonano pojedynczą membranę czy kilka takich samych w ramach jednej serii, a następnie wykonywano dla nich pomiary perwaporacji i uśredniano uzyskane wyniki?

W rozdziale 4.3.1. Doktorantka opisała stosowane metody badania struktury i właściwości fizykochemicznych nanonapełniaczy oraz membran. Czy wykonała również badania wytrzymałości mechanicznej, bądź parametrów reologicznych, biorąc pod uwagę ich znaczenie dla zastosowania membran?

W rozdziale 4.5. przedstawiono podstawowe informacje dotyczące pomiarów perwaporacji. Jak wyznaczono optymalny czas procesu stabilizacji układu (1h) podczas pomiarów perwaporacji i czym kierowano się przy doborze wielkości strumienia nadawy? Czy pomiary powtarzano dla serii membran? Czy Autorka badała trwałość analizowanych membran i możliwość ich wykorzystania kilkakrotnie?

Uwagi:

1. Rozdział 4.2.2. Modyfikacja tlenków metali

Opis modyfikacji tlenków należałoby uzupełnić o podanie nazw stosowanych modyfikatorów.

2. Rozdział 4.2.5. Przygotowanie membran heterogenicznych (MMMs) na bazie Pebax 2533 i PDMS

W rozdziale podano stosowane dodatki nanonapełniaczy, ale dalsza procedura przygotowania membran heterogenicznych nie została opisana. Można się domyślać, że jest taka sama jaka dla membran natiwnych. Należałoby również wspomnieć dlaczego wybrane dodatki przyjęto jako optymalne.

3. Czy Doktorantka przeprowadziła analizę błędów dla pomiarów kąta zwilżania oraz swobodnej energii powierzchniowej i jaka była powtarzalność stosowanej metody (Rys. 19, 20, 25, 32, 42 i 50)?

4. W jaki sposób Doktorantka określiła dokładność i powtarzalność stosowanej metody pomiarowej dla parametrów separacyjno-transportowych (rys. 21, 22, 26, 34, 35, 44-46, 53-60)?

Rozdział piąty „Wyniki i dyskusja” składa się z sześciu podrozdziałów, w których Doktorantka omawia po kolei wyniki dotyczące właściwości powierzchniowych, separacyjnych i transportowych badanych membran.

W rozdziale tym Autorka przedstawiła wyniki dotyczące membran z różnymi nanonapełniaczami. W jaki sposób Autorka ustaliła optymalną i maksymalną zawartość nanododatków? Czy prowadzono badania nad membranami o większej ich zawartości?

Czym kierowała się Autorka stosując inne mieszaniny rozpuszczalników organicznych w przypadku membran komercyjnych i otrzymanych w trakcie badań (przejście od mieszanin aceton, etanol i butanol do octan etylu, etanolu i izopropanolu)?

W rozdziale 5.3.4. Autorka wspomina o dodatkowym efekcie sieciowania nanocząstkami. Na czym polegał wyżej wymieniony efekt (mechanizm procesu)?

W rozdziale 5.3.5., w tabeli 13 podano grubość warstwy selektywnej. W jaki sposób ją wyznaczano? Czy Autorka mogłaby się odnieść do zjawiska spadku grubości warstwy selektywnej wraz ze wzrostem dodatku?

Pod koniec rozdziału 5.3.5. opisano wyniki badań przeprowadzonych przez grupę Diestela, jednakże nie powiązano ich w żaden sposób z przedstawionymi wcześniej wynikami.

Z czego może wynikać mniejsza kompatybilność MOF-808-PFPA z matrycą polimerową przedstawiona w rozdziale 5.4.2?

Uwagi:

1. Str. 141

W tabeli 18 zamiast mieszaniny octan etylu/etanol powinna chyba być mieszanina octan etylu/izopropanol.

2. Brak opisu wyników odnośnie strumienia całkowitego permeatu w rozdziale 5.4.5.

3. Str. 152

W tabeli 21 chyba powinno być $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{FC12}$ oraz $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{C6}$?

4. „W przypadku tlenku glinu szczepionego związkiem FC6, odnotowano efektywność szczepienia równą 58% [146]” – chyba powinno być C6

5. Str. 153

Brak wyniku grubości warstwy zaszczipionej dla tlenków modyfikowanych C6, przedstawiono jedynie wyniki dla FC12 na rys. 48.

6. Autorka pisze, że „Analiza SEM wykazała, że w przypadku membran PDMS/ Al_2O_3 , PDMS/($\text{Al}_2\text{O}_3+\text{FC12}$) i Pebax 2533/TDI/($\text{Al}_2\text{O}_3+\text{FC12}$) zaobserwowano występowanie takich aglomeratów.” Należałoby odnieść tekst do konkretnych elementów na rys. 49.

7. Na rys. 49 nie umieszczono zdjęć SEM dla membran z tlenkami metali modyfikowanymi C6.

8. Str. 157

W tabeli 22 chyba powinien być modyfikator C6 a nie C12, co niestety wpływa następnie na opis wyników, dotyczących wpływu długości łańcucha na szorstkość membrany.

9. Str. 158

Brak omówienia wyników dotyczących wpływu modyfikacji tlenków metali za pomocą C6 na kąt zwilżalności i wartość swobodnej energii powierzchniowej.

10. Str. 162

Na rys. 51 ujęto wyniki dla membran heterogenicznych z tlenkami metali modyfikowanymi jedynie FC12, natomiast brak wyników dla membran z tlenkami metali modyfikowanymi C6.

11. Str. 164

Na stronie pojawiło się stwierdzenie: „Porównując krzywe termogravimetryczne dla membrany Pebax 2533 sieciowanej i niesieciowanej, można zaobserwować, że proces sieciowania membrany prowadzi do obniżenia jej stabilności termicznej (Rys. 52).” Należałoby zaznaczyć w tekście odniesienie do konkretnych części rys. 52.

12. W tabelach 24, 25, 26 i 27 nie uwzględniono wyników dla membran z tlenkami metali modyfikowanymi C6.

13. Na rys. 53A wkradł się błąd w oznaczeniach serii danych, co niestety negatywnie wpływa na opis uzyskanych wyników w tekście na str. 168.

14. Na **str. 168** w stwierdzeniu „Ponadto należy zaznaczyć, że wprowadzenie do matrycy polimerowej natywnych tlenków metali powoduje zmniejszenie stopnia spęczniania membran. Zastosowanie procesu modyfikacji powierzchniowej tlenków prowadziło do dalszej redukcji stopnia. Zjawisko to jest związane z dodatkowym fizycznym sieciowaniem spowodowanym przez nanocząstki [49]” należałoby zaznaczyć do których matryc i tlenków metali (szczególnie jeżeli chodzi o tlenki Ti i Zr w PDMS), ono się odnosi.

15. Rys. 53. Zestawienie wartości stopnia spęcznienia heterogenicznych membran na bazie PDMS (A) Pebax 2533 (C) zawierających zhydrofobizowane tlenki metali – w tytule rysunku chyba powinno być (B)

16. Na **str. 173** pojawiło się stwierdzenie: „Porównując uzyskane wyniki dla heterogenicznych membran zmodyfikowanych poprzez wprowadzenie do matrycy polimerowej zhydrofobizowanych tlenków metali, że najmniejszą efektywność w perwaporacji wykazuje membrana PDMS/(TiO₂+FC12) ($\beta=4,1$, $\beta=3,9$, $\beta=3,3$).” Jednakże patrząc na rys. 55A wartości dla zhydrofobizowanego tlenku cyrkonu są mniejsze.

17. Str. 174

W stwierdzeniu „Uzyskane dane wskazują, że wprowadzenie do matrycy polimerowej prowadzi do zwiększenia wartości” brak jest wyszczególnienia czego wprowadzenie jest wzięte pod uwagę.

18. Na **str. 185** pojawiło się stwierdzenie „Ponadto, tylko w trakcie rozdziału mieszaniny ETBE/EtOH z zastosowaniem membran PDMS/MOF-808-TFA i MOF-808-PFPA odnotowano wpływ zwiększenia zawartości nanocząstek w matrycy polimerowej na zawartość wody w permeacie (Rys. 60E).” Należałoby zaznaczyć jaki wpływ jest rozważany.

Rozdział szósty stanowi podsumowanie i wnioski wyników przedstawionych w pracy doktorskiej.

Uwagi:

Na stronie 189 pojawiło się stwierdzenie: „Modyfikacja membran za pomocą hydrofobowych nanonapełniaczy (MOF-808-TFA, MOF-808-PFPA, ZIF-8) powoduje redukcję zawartości wody w permeacie”. Brak jest jednak odniesienia do membran z tlenkami zhydrofobizowanymi.

Należy zaznaczyć, że Doktorantka wykonała olbrzymią ilość pomiarów perwaporacji różnorodnych mieszanin organicznych, wiele analiz dotyczących własności fizykochemicznych zsyntetyzowanych nanonapełniaczy i membran natywnych oraz heterogenicznych, które pozwoliły jej na dogłębną interpretację uzyskanych wyników. Poza tym badania zostały również uzupełnione o określenie wpływu obecności wody na efektywność procesu separacji oraz określenie interakcji w trakcie sorpcji pomiędzy rozdzielanymi substancjami a membraną za pomocą skorelowanych Parametrów Rozpuszczalności Hansena. Zaprezentowane w tekście liczne wykresy i tabele pozwoliły na odpowiednie śledzenie toku rozumowania.

Oceniana praca doktorska kończy się podsumowaniem, gdzie Doktorantka zawarła szereg wniosków dotyczących przedstawionych badań, z których najważniejsze, to stwierdzenie, że membrany silnie hydrofobowe (PDMS) są bardziej efektywne w rozdzielaniu mieszanin polarno/niepolarnych, najlepszym rodzajem nanonapełniaczy okazały się nanocząstki charakteryzujące się dużą powierzchnią właściwą i porowatością, zawartość wody w permeacie zależy od matrycy, a wprowadzenie hydrofobowych nanocząstek prowadzi do redukcji jej ilości.

Dorobek naukowy Pani mgr Katarzyny Knozowskiej obejmuje 13 artykułów opublikowanych w czasopismach z Listy A MNiSzW, 11 posterów i 7 prezentacji ustnych wygłoszonych podczas konferencji naukowych oraz 3 patenty. Była również kierownikiem 3 projektów badawczych. Doktorantka jest laureatką 9 nagród i 4 stypendiów na udział w międzynarodowych konferencjach. A w 2019 roku odbyła staż doktorski w Katholieke Universiteit Leuven, Belgia w ramach grantu ETIUDA 6. Brała również udział w organizacji 3 konferencji naukowych.

Podsumowanie

Podsumowując, recenzowana rozprawa doktorska stanowi liczący się wkład w problematykę perwaporacyjnego rozdzielania ciekłych mieszanin organicznych za pomocą heterogenicznych membran polimerowych i zawiera istotne elementy nowości naukowej.

Stwierdzam, iż rozprawa doktorska mgr Katarzyny Knozowskiej, zatytułowanej **"Heterogeniczne membrany polimerowe do perwaporacyjnego rozdzielania ciekłych mieszanin organicznych"**, spełnia wymogi stawiane pracom doktorskim, określone w art. 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 Katarzyny Knozowskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Uważam, że praca ze względu na nowe, ciekawe rozwiązania i bogaty materiał doświadczalny oraz jego przedstawienie w licznych renomowanych czasopismach o zasięgu międzynarodowym i wysokim współczynniku oddziaływania zasługuje na wyróżnienie.

Wnoszę o wyróżnienie rozprawy doktorskiej Pani mgr Katarzyny Knozowskiej.

dr hab. inż. Aleksandra Rybak



Wniosek o dopuszczenie do dalszych etapów przewodu doktorskiego

2023.09.14