

dr hab. inż. Janusz Fabia, prof. nadzw. UBB
Instytut Nauk Inżynieryjnych
Wydział Inżynierii Materiałów, Budownictwa i Środowiska
Uniwersytet Bielsko-Bialski

Bielsko-Biała, 13.11.AD2024

Recenzja

Rozprawy doktorskiej Pana mgr inż. Dominika Borkowskiego pt. „Zaprojektowanie oraz wytworzenie kaskadowego systemu filtrów o selektywnej sorpcji jonów fosforanowych i amonowych, a także metali ciężkich”

Praca została wykonana
na Wydziale Technologii Materiałowych i Wzornictwa Tekstyliów Politechniki Łódzkiej
oraz
w Łódzkim Instytucie Technologicznym (Sieć Badawcza Łukasiewicz)
Promotorzy pracy: Pan dr hab. inż. Zbigniew Draczyński, prof. PŁ,
Pan dr inż. Konrad Sulak

Podstawa opracowania oceny

Recenzję przedstawionej rozprawy doktorskiej opracowano na podstawie Uchwały nr 5/1/IIK/2024-2028 Rady Dyscypliny Inżynieria Materiałowa Politechniki Łódzkiej z dnia 11 października 2024 r.

Cel i zakres badań objętych rozprawą

Celem podjętych badań było wytworzenie wysokowydajnych i biodegradowalnych materiałów filtracyjnych, charakteryzujących się zdolnością do eliminacji związków fosforu, azotu oraz ołowiu z wód powierzchniowych, na drodze ich selektywnej sorpcji oraz wytworzenie na powierzchni tych materiałów modyfikującej warstwy aktywnej o właściwościach bakteriobójczych.

Dla osiągnięcia wskazanego celu Doktorant zaplanował odpowiedni zakres eksperymentów, które w pierwszym etapie prac skupiły się na określeniu właściwości fizykochemicznych i termicznych wytypowanych do badań polimerów – poli(kwasu mlekowego) (PLA) oraz poli(bursztynianu butylenu) (PBS), a właściwie potwierdzeniu ich przydatności do przetwórstwa w określonym reżimie technologicznym. Z powyższych surowców w kolejnym etapie prac mgr Borkowski wytworzył dwa rodzaje włóknin będących materiałem konstrukcyjnym dla filtrów mających w zamyśle działać w kaskadowym układzie eliminacji zanieczyszczeń wód powierzchniowych – włókniny igłowanej oraz włókniny typu spunbond.

Pierwsza z nich, po dokonaniu odpowiednich modyfikacji powierzchni, polegającej na osadzeniu wybranych adsorbentów i substancji biobójczych, testowana była w kierunku możliwości selektywnej eliminacji zanieczyszczeń chemicznych (adsorpcji jonów fosforanowych, amonowych oraz metali ciężkich), jak również potencjalnych zagrożeń biologicznych. Drugą badano pod kątem przydatności jako warstwę ochraniającą, zatrzymującą wszystkie niezwiązane w sposób trwały elementy układu filtracyjnego i stabilizującą pakiety materiałów filtracyjnych. W badaniach właściwości oraz funkcjonalności wytworzonych materiałów filtracyjnych Doktorant wykorzystał bardzo szeroką gamę instrumentalnych technik analitycznych, obejmujących m.in. metody: spektroskopowe, termiczne i mikroskopowe.

Charakterystyka i uwagi dotyczące poszczególnych części recenzowanej pracy

Rozprawa – tradycyjnie – składa się z części teoretycznej i doświadczalnej. Opracowanie obejmuje łącznie 277 stron maszynopisu, w tym: wykaz skrótów, cytowanej literatury (282 pozycje), streszczenia w języku polskim i angielskim oraz zestawienia zamieszczonych w tekście rozprawy rysunków i tabel z podziałem na poszczególne części i rozdziały.

Część teoretyczna (studium literaturowe) rozprawy obejmuje 6 rozdziałów, a zakres zagadnień, które Autor w niej porusza, jest adekwatny do badań eksperymentalnych podjętych w pracy.

Dwa pierwsze rozdziały zostały poświęcone, odpowiednio: zanieczyszczeniom wód powierzchniowych oraz metodom ich eliminacji. W rozdziale trzecim Doktorant zamieścił ogólne informacje dotyczące wybranych biodegradowalnych polimerów z grupy poliestrów alifatycznych (PLA, PBS, PHB i PCl) oraz termoplastycznej skrobi. W kolejnym rozdziale mgr Borkowski zaprezentował systematykę technologii przetwórczych polimerów oraz omówił główne metody formowania włókien oraz wytwarzania włókniń. Rozdział piąty Autor poświęcił: fizycznym, chemicznym i biologicznym metodom modyfikacji właściwości materiałów włóknistych, ze szczególnym uwzględnieniem, w postaci osobnego podrozdziału, metod realizowanych przy zastosowaniu dodatków o rozdrobnieniu nanometrycznym. Ostatni rozdział studium literaturowego dotyczy modyfikatorów materiałów włóknistych (adsorbentów i substancji biobójczych) zastosowanych w badaniach objętych rozprawą.

W tym miejscu pragnę zauważyć, że część teoretyczna pracy nie została zwieńczona chociażby krótkim podrozdziałem podsumowania, czy nawet tylko akapitem, w którym można było wskazać sensowność podjęcia badań nad otrzymywaniem innowacyjnych materiałów filtracyjnych, chociażby w kontekście czysto pragmatycznym – aktualnych potrzeb i oczekiwań w zakresie uzdatniania wody i utylizacji ścieków, jak również braku doniesień literaturowych w obszarze zaproponowanej w pracy materii eksperymentalnej.

Pomimo powyższej uwagi, w mojej ocenie, studium literaturowe sporządzone jest poprawnie, choć niektóre zagadnienia zostały potraktowane nazbyt szeroko. Przykładowo, w rozdziale 3 *Biodegradowalne i/lub kompostowalne polimery*, Autor – co prawda skrótowo –

poszerza swoją narrację o zagadnienia dotyczące definicji polimeru oraz różnorodności kryteriów podziału (systematyki). Ogólnie jednak, redakcja tej części rozprawy jest spójna i logiczna.

W tekście przeglądu literaturowego znalazłem pewne sformułowania, które mogą budzić pewne kontrowersje, bądź też wątpliwości, o wyjaśnienie których chciałem Doktoranta poprosić:

1. Na str. 31 w 3 l. od dołu, Doktorant zamieścił następującą wypowiedź: „Polilaktyd wykazuje dobre właściwości mechaniczne, biodegradowalne oraz niższą temperaturę zeszczenia ($T_g=55-65^\circ\text{C}$) niż ropopochodne komercyjnie dostępne polimery takie jak PET, PE czy PP.” Stwierdzenie to prawdziwe jest tylko w odniesieniu do poli(tereftalanu etylenu). Poliolefiny przytoczone w dalszej kolejności mają temperatury przejścia szklanego znacznie poniżej 0°C .
2. Moja kolejna uwaga dotyczy sformułowania zamieszczonego na str. 37 w 3 l. od góry, mgr Borkowski pisze (cytuję zachowując oryginalną składnię): „Przeważającą metodą ze względu na swoją prostotę oraz niskie koszty jest metoda przędzenia ze stopu, w której wykorzystywane jest większość komercyjnie dostępnych polimerów syntetycznych o właściwościach termoplastycznych. Natomiast w momencie, gdy użycie wysokiej temperatury nie jest wskazane przez ryzyko uszkodzenia struktury chemicznej (degradacja termiczna) przetwarzanego polimeru, wtedy wykorzystywane są metody przędzenia na mokro z zastosowaniem niskolotnych rozpuszczalników lub na sucho w rozpuszczalnikach wysoko lotnych [137,138].” Ponieważ oba zacytowane tutaj źródła anglojęzyczne odnoszą się w zasadzie do metody *dry spinning*, a nie *melt spinning*, jako prowadzący przez blisko 30 lat przedmiot „Technologia włókien chemicznych”, w różnych jego konfiguracjach, mam wątpliwości czy autorzy przytoczonych publikacji właściwie oceniali przesłanki przemawiające za, bądź przeciw zastosowaniu w konkretnym przypadku stopowej metody formowania. W związku z powyższym, chciałem zapytać Doktoranta (1): z czego, jego zdaniem, wynika owa prostota i niskie koszty metody stopowej oraz (2): czy oprócz wymienionych, istnieją jeszcze jakieś inne, ważne przesłanki do stosowania tej metody i traktowania jej jako kluczowej, spośród wszystkich metod formowania.
3. Omawiając otrzymywanie włókien metodą spod filii (str. 42, ostatni akapit), która w istocie wykorzystuje stopową metodę formowania włókien – tylko z inną formą odbioru, a wcześniej omawiając samą metodę stopową (str. 39, ostatni akapit), Autor – owszem, powołując się na źródła – podaje przykłady włóknotwórczych polimerów termoplastycznych nie przywołując poliamidów. Ponieważ właśnie od poliamidów metoda stopowa historycznie wzięła swój początek, recenzent (dla porządku) postanowił się o miejsce dla nich upomnieć.
4. Na str. 58 w pierwszym akapicie podrozdziału 6.1.7. Autor zamieścił następującą definicję węgla aktywnego: „Węgiel aktywny (aktywowany) – jest to czarny, sztywny, nietoksyczny, amorficzny mikrokrystaliczny adsorbent o bardzo silnej rozbudowanej powierzchni właściwej (od 1000 – 1500 m^2/g do nawet 3000 m^2/g) oraz strukturze

porowatej o zróżnicowanym kształcie i rozmiarze [207].” Zatem, węgiel aktywny jest tu określony jako materiał amorficzny mikrokrystaliczny (zarazem?!). Mając nawet na względzie cytowaną publikację Nowickiego i współautorów z 2012 roku, nie sposób, zwłaszcza „z bagażem” ponad 30-letniego doświadczenia w badaniach strukturalnych materiałów, z tak sformułowanym stwierdzeniem się zgodzić. Jeżeli, jak przypuszczam, wynika to z niedoskonałości tłumaczeń przeczytanych prac, to należałoby tę wypowiedź zdecydowanie skorygować. Podobnie rzecz ma się z podpisem rysunku 6.6 znajdującym się pod dyskutowanym akapitem. Zamieszczone przez Doktoranta podpisy przedstawionych na rysunku struktur węglowych, w oparciu o podane źródło – pracę autorów z uniwersytetu w Walailak (Tajlandia), nie są, moim zdaniem, merytorycznie poprawne.

Elementem formalnie wydzielonym, jako oddzielna (III) część rozprawy i jednocześnie spinającym część literaturową i doświadczalną w jedną całość, jest względnie krótki fragment tekstu, w którym Doktorant przedstawił hipotezę, cel badawczy i zakres pracy. Ów cel został już przeze mnie przywołany na wstępie niniejszej recenzji. Sprowadza się on do wytworzenia wysokowydajnych, biodegradowalnych, tekstylnych, kaskadowych materiałów filtracyjnych, charakteryzujących się zdolnością do eliminacji z wód powierzchniowych związków fosforu, azotu oraz ołowiu na drodze ich selektywnej sorpcji. Dodatkowo założono wytworzenie na ich powierzchni warstwy aktywnej o właściwościach bakteriobójczych. Dla tak postawionego celu zaproponowano adekwatny zakres badań, który również w recenzji został wyszczególniony. Wobec powyższego werbalizacja (redakcja) hipotezy dokonana przez Autora w dyskutowanym rozdziale w postaci całego akapitu, wydaje się zdecydowanie „przegadana” i mogłaby się sprowadzić do stwierdzenia, że: zakłada się wytworzenie innowacyjnych materiałów filtracyjnych, określonych jako cel podjętej procedury badawczej, metodami włókienniczymi.

Z drugiej jednak strony, trudno zarzucić niepoprawność metodologiczną dla aktualnie zredagowanej tezy. Pozostawiam więc powyższą kwestię do namysłu Doktoranta.

Część doświadczalna

Część eksperymentalna rozprawy obejmuje 7 rozdziałów. Odnoszą się one w kolejności do:

- charakterystyki materiału badawczego (użytych polimerów – PLA i PBS),
- badań właściwości fizykochemicznych, termicznych, mechanicznych oraz struktury (fizycznej i chemicznej) wytworzonych włókien (igłowanych i typu spunbond) oraz wpływu parametrów technologicznych procesu przetwarzania i czasu hydrolizy na ich zmianę (transformację struktury),
- badań efektywności procesu wstępnej modyfikacji powierzchni włókien igłowanych przy użyciu kwasu akrylowego,
- badań efektywności nadawania włókninom właściwości adsorpcyjnych w zakresie sorpcji jonów fosforanowych, amonowych oraz zdolności adsorpcji jonów ołowiu,

- analizy właściwości bakteriobójczych igłowanych włókien filtracyjnych zawierających aktywne nanocząstki ZnS, TiO₂ oraz nano-Ag.

Dyskutowane rozdziały pracy zbudowane są w zasadzie analogicznie, zawierając w poszczególnych przypadkach: adekwatny opis metodyki badań (zastosowanych technik analitycznych) wraz z określeniem danych dotyczących aparatury i parametrów pomiarowych. W dalszej kolejności, w każdym z ww. rozdziałów, Doktorant prezentuje uzyskane wyniki badań i prowadzi ich mniej lub bardziej rozbudowaną dyskusję.

Rozprawę zamyka rozdział zatytułowany: *Wnioski i podsumowanie*, stanowiący formalnie odrębną część pracy (V), wyłączonej z części doświadczalnej.

Pragnę w tym miejscu zauważyć, że o ile wspomniana wyżej, bieżąca dyskusja prezentowanych wyników była raczej powierzchowna (bez podejmowania próby szukania związków przyczynowo-skutkowych) i w wielu przypadkach wzbudziła moje zastrzeżenia (również merytoryczne), o tyle przedstawione wnioski końcowe wydaje się być znacznie bardziej spójne, integralne, komplementarne i poszerzające pewne ramy „ustawione”, być może w sposób niezamierzony, przez Autora w dyskusji wyników.

Generalnie, redakcja rozdziałów poświęconych prezentacji efektów badań eksperymentalnych, zaproponowana przez mgr Borkowskiego, uzyskała moją akceptację. Pewne uwagi szczegółowe, które zrodziły się podczas lektury tej części rozprawy, zawarłem w poniższym wykazie, z prośbą o adekwatny komentarz (wyjaśnienia) Doktoranta.

1. W rozdziale 1.2.1 *Wyznaczenie wskaźnika szybkości płynięcia stopu (MFR) dla stosowanych polimerów*, w podsumowaniu na str. 68 mgr Borkowski pisze: „Na podstawie uzyskanych wyników w ramach przeprowadzonego badania, wytypowano temperatury przetwórstwa w celu otrzymania włókien, a następnie włókien igłowanych z granulatów PLA i PBS, które odpowiednio wynosiły dla PLA 245°C, a dla PBS 230°C.” Moje pytanie brzmi: skoro wartość wskaźnika MFR monitorowano tylko do 230°C i w tej temperaturze osiągnął on dla PLA wartość o ok. 15g/10 min (czyli mniej więcej o 30%) większą od MFR dla PBS, to na jakiej podstawie wyznaczono temperaturę przetwórstwa PLA na 245°C? Na podstawie zależności MFR od temperatury zobrazowanej dla obu tych polimerów (Rys. 1.1 str. 67) należałoby sądzić, że adekwatną temperaturą dla przetwórstwa PLA byłoby 220°C.
2. Kolejne zastrzeżenia odnoszą się do prezentacji wyników badań kalorymetrycznych DSC przykładowo:
 - Podana na str. 68 zależność (1) służąca do wyliczenia stopnia krystaliczności (nie stopnia krystalizacji, jak w wielu miejscach rozprawy Doktorant błędnie określa ten wskaźnik), nie uwzględnia sytuacji, w której oprócz tzw. zimnej krystalizacji, przy podgrzewaniu (z określoną dynamiką) występuje dodatkowo rekrytalizacja. Z taką właśnie sytuacją możemy się zetknąć w przypadku badania poliestrów, zwłaszcza alifatycznych (np. rys. 1.3 str. 70; rys. 2.4 str. 80). Niekiedy obie dyskutowane przemiany (również w przypadku PLA) można zlokalizować na jednej krzywej DSC. Wówczas w przytoczonym wzorze (1) od wartości entalpii właściwej topnienia należy odjąć zarówno wartość entalpii zimnej krystalizacji, jak i rekrytalizacji.

- Przy okazji prezentacji danych dotyczących przejścia szklistego (T_g , ΔC_p) Autor nie informuje czytelnika o procedurze zastosowanej przy wyznaczaniu temperatury zeszklenia (jest używanych kilka procedur równoległe, np. $T_g(H)$ – tzw. half height, $T_g(I)$ – tzw. inflection, itd.). Wyniki w zależności od zastosowanej procedury, dla danej konkretnej krzywej DSC mogą różnić się nawet o kilka stopni.
- Doktorant chcąc wskazać wpływ temperatur przetwórstwa na strukturę badanego PLA i PBS porównuje stopień krystaliczności obu tych polimerów między sobą, wyliczony w oparciu o cytowaną już zależność (1), na podstawie krzywych DSC zarejestrowanych w 2-gim cyklu ogrzewania (np. str. 81, 131 od dołu). W istocie – jest to stopień krystaliczności uwarunkowany szybkością schładzania próbek ze stopu w celi kalorymetru po pierwszym cyklu ogrzewania. Przy zastosowaniu innych warunków (większej dynamiki) schładzania, również dla PBS, podobnie jak w przypadku PLA, moglibyśmy otrzymać amorficzną próbkę. Jeżeli chcemy dyskutować wpływ warunków przetwórstwa (nie tylko temperatury, ale również czasu obciążenia termicznego polimeru np. w wyłaczarce), powinniśmy porównywać jego zdolność do krystalizacji (np. po dwóch różnych procesach przetwórczych), poprzez zestawienie ze sobą wartości entalpii topnienia w 2-gim cyklu ogrzewania. Pragnę zauważyć, że wskazane wyżej prawidłowości, na podstawie prezentowanych w pracy wyników innych badań (np. wskaźnika MFR), wydają się być zgodne z przewidywaniami.
- Oznaczenie temperatur charakterystycznych przemian, np. T_g , na podstawie przebiegu krzywych DSC, z przesadną dokładnością – do $0,01^\circ\text{C}$ wydaje się, delikatnie rzecz ujmując – nieco groteskowe, zwłaszcza w kontekście występowania towarzyszącego przejściu szklistemu efektu relaksacji entalpii (ang. aparent melting), który bardzo poważnie zaburza przebieg linii sygnału kalorymetrycznego w obrębie przemiany zeszklenia.

Uwagi ogólne

1. Język rozprawy jest w duże mierze poprawny i komunikatywny. Zauważone w tekście niedociągnięcia edycyjne i inne błędy (głównie interpunkcyjne), nie występują nader często i – zwłaszcza w kontekście objętości pracy – nie wymagają dodatkowego komentarza. Tym niemniej, redakcja pewnych wypowiedzi Doktoranta powinna zwrócić uwagę recenzenta, mając głównie na względzie zachowanie należytej powagi, właściwej rozprawie naukowej. Przykładowe niefortunne sformułowania:
 - na str. 12 (*Streszczenie*) w 8 l. od dołu, znajdujemy zdanie: „W ramach prowadzonych badań zastosowano adsorbery w postaci stałych cząstek Al_2O_3 , CaCO_3 , bentonit, Polonite[®], węgiel aktywny, rozdrobniona słoma owsiana, paździerz konopny, które posiadają właściwości sorpcyjne pierwiastków biofilnych oraz metali ciężkich: TiO_2 , ZnS oraz nano-Ag, które posiadają właściwości antybakteryjne.” Myślę, że wyraz „adsorbery” znalazł się w przytoczonym zdaniu przypadkowo i Autorowi z pewnością

chodziło tutaj o wymienione w dalszej części zdania adsorbenty. Moją sugestię potwierdza angielskie tłumaczenie *Streszczenia*.

- str. 25, 13 l od dołu: „Ozon (O₃) jest bezbarwnym gazem, składającym się z trzech atomów tlenu [...]”
 - str. 25, 4 l od dołu: „Dodatkowo ozon jest 50 razy skuteczniejszy od chloru, a dodatkowo działa 3000 razy szybciej niż chlor.”
2. Listę podniesionych kwestii szczegółowych zamyka (subiektywna – rzecz jasna) pozytywna uwaga dotycząca dużej staranności i czytelności zamieszczonych w pracy rysunków, schematów i fotografii (w łącznej liczbie 337!), w szczególności dotyczy to rysunków stanowiących zestawienia widm.

Ocena pracy

W podsumowaniu pragnę stwierdzić, że przedstawiona do oceny rozprawa doktorska jest na dobrym poziomie i oceniam ją pozytywnie, a wskazane w recenzji uwagi w sposób zasadniczy nie obniżają wartości merytorycznej pracy. Doktorant zaplanował i pomyślnie zrealizował przedsięwzięcie badawcze oraz w sposób logiczny wyprowadził i sformułował wnioski wypływające z uzyskanych wyników.

Sadzę, że zdobyte w trakcie realizacji pracy doświadczenie badawcze będzie stanowić źródło inspiracji do podjęcia w przyszłości aktywności publikacyjnej (wśród 282 zacytowanych w tekście rozprawy pozycji literaturowych nie znalazłem publikacji Doktoranta) oraz jego dalszej aktywności naukowej.

Wniosek końcowy

W końcowej konkluzji stwierdzam, że rozprawa doktorska Pana mgr inż. Dominika Borkowskiego pt. *„Zaprojektowanie oraz wytworzenie kaskadowego systemu filtrów o selektywnej sorpcji jonów fosforanowych i amonowych, a także metali ciężkich”* spełnia aktualne wymogi ustawowe określone w Ustawie z dnia 20 lipca 2018 r. *„Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce”* (Dz. U. 2018 poz. 1668, tekst ujednolicony Dz. U. 2021 poz. 478), stanowiąc oryginalne rozwiązanie problemu naukowego. Realizując badania objęte pracą Doktorant wykazał się ogólną wiedzą teoretyczną w dyscyplinie Inżynieria Materiałowa, a także umiejętnością samodzielnego prowadzenia pracy naukowej.

W związku z powyższym, wnoszę o przyjęcie rozprawy i dopuszczenie jej do publicznej obrony.



dr hab. inż. Janusz Fabia, prof. UBB