



KATEDRA OPTOELEKTRONIKI

POLITECHNIKA ŚLĄSKA

44-100 Gliwice, ul. Krzywoustego 2,

tel (032) 237-29-02,

Gliwice, 2020.05.05

Prof. dr hab. inż. Tadeusz Pustelny
Katedra Optoelektroniki
Politechnika Śląska
44-100 Gliwice
ul. Krzywoustego 2
tel. +32 237 29 02
e-mail: Tadeusz.Pustelny@polsl.pl

Recenzja pracy doktorskiej

mgra inż. Michała GRABKI pt.:

"Polimerowe materiały w czujnikach z akustyczną falą powierzchniową do detekcji związków fosforoorganicznych".

Praca została wykonana na Wydziale Nowych Technologii i Chemii Wojskowej Akademii Technicznej im. Jarosława Dąbrowskiego pod kierunkiem promotora, Pana prof. dr hab. inż. Jerzego Chomy. Promotorem pomocniczym w niniejszej rozprawie był Pan dr inż. Krzysztof Jasek.

1. Informacje wstępne

Wyniki swoich badań eksperymentalnych i analiz chemicznych oraz analiz teoretycznych pan mgr Michał Grabka zawarł na 184 stronach maszynopisu (objętość wraz ze spisem literatury). Praca zawiera 91 rysunków i wykresów oraz 36 tabel. (W rzeczywistości ilość rysunków jest większa, ponieważ pod jednym numerem znajduje się często więcej wykresów uzyskanych wyników eksperymentalnych lub schematów analiz chemicznych.) Bogata prezentacja graficzna uzyskanych wyników jest silną stroną rozprawy i ułatwia analizy prezentowanych w niej treści. Praca nie zawiera spisu stosowanych oznaczeń i skrótów, jakich Doktorant szeroko używa w rozprawie. Szkoda. Autor powołuje się w swojej pracy na 112 pozycji literatury, z której korzystał przy realizacji rozprawy. W tej grupie znajdują się 2 prace ze współautorstwem Doktoranta. Praca zawiera odrębny wykaz 8 prac, w których Doktorant był współautorem.

2. Cel rozprawy

Ogólnoświatowa „Konwencja o Zakazie Broni Chemicznej” z 1993 roku całkowicie zabrania stosowania broni chemicznej zarówno w trakcie prowadzenia działań wojennych jak i w sytuacjach konfliktów wewnętrznych. Konwencja ta zakazuje także prowadzenia badań nad nowymi substancjami trującymi oraz nakazuje zniszczenie zapasów już istniejącej broni chemicznej. (Konwencja została ratyfikowana przez 193 państwa, w których zamieszkuje 98% ludności naszego globu.) Odrębną sprawą jest problem pełnej eliminacji broni chemicznej na współczesnym polu walki. Przykłady, z toczących się nawet aktualnie konfliktów zbrojnych, pokazują, że broń chemiczna niestety bywa stosowana. Istnieje świadomość ciągle jeszcze dużego nagromadzenia broni chemicznej, nawet jeśli jej bieżąca produkcja jest wstrzymana. Wśród gazów bojowych, stanowiących zasadniczą część broni chemicznej, dużą rolę odgrywały (a można się spodziewać, że niestety - nadal odgrywają), związki fosforoorganiczne. Związki fosforoorganiczne, o zbliżonej strukturze chemicznej do związków stosowanych w broniach chemicznych, mają także szerokie zastosowania w działalności pokojowej. Są stosowane w rolnictwie jako herbicydy i insektycydy (w nawozach sztucznych). Są stosowane także w medycynie jako składniki leków. Są stosowane w różnych procesach chemicznych. Technologie pokojowe wykorzystujące związki fosforoorganiczne mogą być stosunkowo łatwo modyfikowane tak, aby w razie konfliktu zbrojnego można je szybko przystosować do produkcji broni chemicznej.

Z uwagi na potencjalne zagrożenie chemicznymi środkami bojowym, ale również zagrożenie personelu uczestniczącego w procesach technologiach z wykorzystaniem środków fosforoorganicznych, oraz z uwagi na zagrożenie ludności cywilnej skutkami awarii w trakcie procesów produkcji z ich wykorzystaniem, zachodzi uzasadniona potrzeba opracowania sensorów i urządzeń pomiarowych do szybkiej detekcji związków fosforoorganicznych w środowisku atmosferycznym.

Recenzowana praca doktorska Pana mgra inż. Marcina Grabki skupia się na badaniach nowych materiałów polimerowych, selektywnych względem par wybranych związków fosforoorganicznych. Praca koncentruje się także na zastosowaniu opracowanych polimerów w czujnikach gazów na bazie układu pomiarowego z akustyczną falą powierzchniową do detekcji par związków fosforoorganicznych.

Można bez wątplenia uznać, że podjęta przez mgra Michała Grabkę tematyka i postawione w rozprawie cele są w zakresie naukowym i badawczym aktualne i ważne.

Tematyka rozprawy ma także bardzo istotny aspekt użyteczny – Doktorant może wnieść własny wkład w szeroko rozumianym procesie podnoszenia bezpieczeństwa ludności.

Doktorant definiuje, że głównym celem Jego rozprawy doktorskiej była synteza i badania właściwości czujnikowych nowych, kwasowych materiałów polimerowych dla zastosowań w układach z akustyczną falą powierzchniową (AFP) typu Rayleigh'a do detekcji par wybranych związków fosforoorganicznych w warunkach zwiększonej wilgotności gazu. W pracy badano możliwości zastosowania nowo opracowanych ale także dostępnych wybranych materiałów polimerowych o wysokiej polarności do detekcji par związków tego typu.

Osiągnięcie tych celów wymagało przeprowadzenia:

- syntezy nowych, kwasowych materiałów polimerowych;
- charakteryzacji właściwości fizykochemicznych uzyskanych polimerów;
- nanoszenia sensorowych pokryć polimerowych na struktury z rezonatorami z akustyczną falą powierzchniową (AFP);
- badania reakcji struktur czujnikowych z AFP na działania par testowych związków fosforoorganicznych w powietrzu;
- określenie wpływu pary wodnej na wyniki oznaczania par materiałów fosforoorganicznych.

Uważam, że sformułowane przez mgra inż. Michała Grabkę cele rozprawy postawione są poprawnie i precyzyjnie. Ich zrealizowanie może stanowić wartościowy wkład w rozwój tematyki sensorów gazów na bazie układów z akustyczną falą powierzchniową, w aspekcie detekcji groźnych dla zdrowia i życia ludności par wybranych materiałów fosforoorganicznych.

3. Zawartość rozprawy doktorskiej

Rozprawa doktorska Pana mgra Michała Grabki została podzielona na IV zasadnicze części.

Pierwszą część rozprawy Doktorant zatytułował jako - *I. CZĘŚĆ LITERATUROWA*. Na stronach: 10-60, zostały przez Pana mgra Grabkę omówione, na bazie istniejącej literatury naukowej, problemy pracy czujników gazów z akustyczną falą powierzchniową (*rozdział 1 oraz 2*). W rozdziale 3. *Warstwy sensorowe*, Doktorant bardzo starannie i kompetentnie omówił problem warstw sensorowych do detekcji wybranych gazów i par z wykorzystaniem polimerów.

Część II rozprawy została zatytułowana – *II. PROBLEM BADAWCZY*

W tej części (strony 61-69) zostały omówione problemy związane z opracowaniem polimerowych warstw sensorowych, tworzących kwasowe wiązania wodorowe, czułe na

działanie par związków fosforoorganicznych. Na bazie literatury problemu oraz własnej wiedzy i doświadczenia Doktoranta, został przeanalizowany wpływ pary wodnej zawartej w atmosferze na właściwości czujnikowe warstw polimerowych. Została przeprowadzona analiza możliwości zastosowania polimerów o wysokiej polarności, jako warstw czujnikowych w sensorach z akustyczną falą powierzchniową, do detekcji par związków fosforoorganicznych.

Cele rozprawy doktorskiej (część *III. CELE PRACY*) zostały syntetycznie przedstawione w formie punktów, według których będzie realizowana oryginalna, autorska część pracy doktorskiej (strona 70 maszynopisu).

Kolejnym rozdziałem-częścią jest *IV. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA* (strony 71-163). W niniejszej części Doktorant kompetentnie przedstawia syntezy nowych materiałów polimerowych (polisiloksanowych). Prezentuje badania ich właściwości spektralnych. Rozdział zawiera bardzo wartościowy materiał badawczy. W wielu fragmentach są to oryginalne, w szerokim sensie tego pojęcia, wyniki o istotnym znaczeniu praktycznym, ale także naukowym i poznawczym. W kolejnych paragrafach tej *Części IV* zostało zaprezentowane stanowisko do pomiaru par wybranych związków fosforoorganicznych na bazie układu z AFP z naniesionymi, opracowanymi warstwami polimerowymi. Autor najpierw przeprowadza analizę używanego stanowiska badawczego z AFP. Następnie, prezentuje szeroko bardzo bogaty materiał eksperymentalny, otrzymany z detekcji par wybranych związków fosforoorganicznych w układzie z AFP, przy zastosowaniu opracowanych i wykonanych czujnikowych struktur (warstw) polimerowych. Zwraca uwagę na problemy starzenia się niektórych sensorowych warstw polimerowych, utrudniające ich zastosowania praktyczne. Część badawczą kończy rozdział *Podsumowanie i wnioski*. Doktorant dokonuje tu omówienia przeprowadzonych badań własnych. Wskazuje na potencjalne duże możliwości opracowanych warstw w zastosowaniu do detekcji par niektórych związków fosforoorganicznych metodą AFP. Wymienia problemy, związane z absorpcją wilgoci oraz z efektami starzenia się warstw i degradacji ich właściwości sensorowych.

Część badawczą rozprawy zamyka wykaz literatury naukowej, z której Doktorant korzystał w trakcie jej realizacji. Jak już wspomniano, w wykazie literatury jest 112 pozycji. Są tam zarówno pozycje starsze sprzed dwudziestu i więcej lat. Jest również wiele pozycji z okresu ostatnich lat. Wykaz literatury świadczy o dobrej znajomości materiału naukowego, dotyczącego analizowanych w rozprawie zagadnień. Praca zawiera także wykaz 8 publikacji, ze współautorstwem Doktoranta.

W bazie bibliometrycznej SCOPUS o międzynarodowym zasięgu, Pan mgr Grabka jest obecny jako współautor 4 publikacji. Co już wstępnie można uznać za dowód dostrzeżenia Jego dotychczasowej działalności naukowej.

4. Ocena rozprawy doktorskiej

W recenzowanej pracy doktorskiej, jej autor – mgr inż. Michał Grabka podjął się opracowania nowych materiałów polimerowych, które mogłyby znaleźć zastosowanie do detekcji par wybranych związków fosforoorganicznych, niebezpiecznych dla zdrowia i życia ludzi i organizmów żywych. Związków, które były i mogą w przyszłości być stosowane w produkcji toksycznych substancji bojowych, objętych zakazem użycia i produkcji międzynarodową „*Konwencją o Zakazie Broni Chemicznej*” z 1993 roku. Stosowane jako sensory, do detekcji par tych związków fosforoorganicznych polimery, charakteryzują się wysoką wrażliwością swoich właściwości sensorowych na działanie pary wodnej w powietrzu. Doktorant w pierwszej części swojej rozprawy przeprowadził bardzo staranną analizę doniesień literaturowych dotyczących polimerów, w tym polimerów kwasowych, w aspekcie ich wrażliwości na działanie par związków fosforoorganicznych w atmosferze powietrza, w obecności pary wodnej. Doktorant podjął się opracowania technologii syntezy nowych materiałów polisiloksanowych, charakteryzujących się zdolnością sorpcji par związków fosforoorganicznych w efekcie tworzenia kwasowych wiązań wodorowych, przy jednoczesnej ich ograniczonej wrażliwości na działanie pary wodnej. W rezultacie realizacji swojej rozprawy doktorskiej opracował i praktycznie wytworzył dwa nowe materiały poliksyłowe, oznaczone w rozprawie symbolami PMFOS oraz PMOS. Materiały te są oryginalnym osiągnięciem Doktoranta, ponieważ w literaturze problemu nie ma informacji aby istniały już wcześniej. Uważam, że jest to duży sukces Pana mgra Michała Grabki. Doktorant przeprowadził kompleksowe, wysokospecjalistyczne badania ich struktury chemicznej. Opracowane materiały charakteryzują się wysoką zdolnością do sorpcji par wybranych związków fosforoorganicznych (w wyniku tworzenia kwasowych wiązań wodorowych). Badania wykazały, że PMFOS wykazuje istotnie większą kwasowość niż PMOS, a przez to i „lepsze” właściwości sensorowe.

Jako Recenzent pracy doktorskiej Pana mgra inż. Michała Grabki uważam, że niniejsza rozprawa prezentuje wysoki poziom naukowy w dziedzinie „*Nauki ścisłe i przyrodnicze*”.

5. Uwagi krytyczne

W tym miejscu, z obowiązku Recenzenta pragnę zgłosić swoje uwagi i zastrzeżenia.

Praca doktorska Pana mgra inż. Michała Grabki napisana jest w sposób przemyślany i staranny. Usterki edycyjne i tzw. literówki są rzadkie i nie zasługują aby je wymieniać w zasadnicze części recenzji. Układ pracy jest starannie dobrany.

Pracę czyta się dobrze – praca napisana jest jasno i zrozumiale, mimo tego, że niektóre analizy prezentują dobry poziom naukowy. Stronę graficzną pracy oceniam bardzo pozytywnie. Praca zawiera wiele rysunków, wiele tabel, w których zostały prezentowane uzyskane wyniki. Praca nie zawiera jednak ani jednego zdjęcia. Czytelnik manuskryptu rozprawy nie ma możliwości zobaczyć jak wyglądały stanowiska technologiczne, w których opracowano nowe warstwy czujnikowe. Czytelnik nie ma także możliwości zobaczyć jak wyglądało stanowisko, na którym Doktorant prowadził szerokie i wszechstronne badania opracowanych struktur sensorowych z warstwami czujnikowymi w układzie z akustyczną falą powierzchniową. Bardzo szkoda. Zdjęcia, stanowisk badawczych w pracy doktorskiej stanowią wartościową jej dokumentację. Jeśli obrona pracy doktorskiej będzie odbywała się w tradycyjnej formie otwartej obrony publicznej z bezpośrednim udziałem doktoranta, promotora, recenzentów i członków komisji przewodu doktorskiej, to będę prosił mgra Michała Grabkę, aby pokazał mi stanowiska, na których wykonał część eksperymentalną swojej rozprawy.

W tym miejscu, mam pytanie do Doktoranta odnośnie zapewnienia bezpieczeństwa sobie i innym osobom w trakcie badań nad parami materiałów, stanowiących zagrożenie dla życia i zdrowia osób. Wiemy, że te pary badanych materiałów w aspekcie działania na organizm ludzki są niebezpieczne. W jaki sposób Doktorant zabezpieczał siebie i inne osoby z otoczenia przed niebezpieczeństwem bezpośredniego zagrożenia działaniem par materiałów bardzo silnie trujących.? Zdaję sobie sprawę z tego, że w eksperymencie testowano pary o małych stężeniach, ale badania były prowadzone przez długi czas. Więc zagrożenie mogło mieć miejsce. Czy nie było zagrożenia dla bezpieczeństwa osób znajdujących się w bliskim otoczeniu stanowisk badawczych, w trakcie prowadzenia badań z parami materiałów silnie trujących, wynikającego z możliwości wystąpienia awarii aparatury? W jaki sposób były utylizowane badane atmosfery zawierające pary materiałów trujących (bojowych środków trujących)? Proszę o odpowiedź na te moje wątpliwości w trakcie obrony rozprawy.

Na stronie rozpoczynającej manuskrypt rozprawy doktorskiej mgr Michał Grabka składa podziękowania osobom, które pomogły Mu przy realizacji Jego doktoratu.

Podziękowania są bardzo enigmatyczne – dotyczą „poświęconego czasu” i „cennych wskazówek”. Niestety, ani w tym miejscu, ani w żadnym innym miejscu pracy nie znalazłem informacji z kim i w jakim zakresie Doktorant współpracował. Współpraca naukowa nigdy nie jest sprawą naganną. Współpraca naukowa, oprócz wielu pozytywnych aspektów, ma i tę właściwość, że uwiarygodnia poziom naukowy prezentowanego materiału badawczego. Z wielu powodów współpraca naukowa jest dużą wartością również przy realizacji rozprawy doktorskiej. Dlatego szkoda, że Doktorant nie ujawnił „komu” i „za co” należą się podziękowania.

W mojej opinii, Doktorant w pracy w sposób niewystarczający w niektórych fragmentach rozprawy podaje informacje skąd, z jakich pozycji literatury problemu korzystał, omawiając daną kwestię. Odwoływanie się do literatury problemu jest w mojej opinii czasami zbyt skąpe – zdarzało się, że czytając pracę nie wiedziałem, czy Doktorant prezentuje własne opinie, czy przytacza informacje zaczerpnięte z literatury naukowej.

W części *Literatura* Doktorant odwołuje się zarówno do pozycji relatywnie współczesnych (sprzed kilku lat) ale również w swoich analizach powołuje się na literaturę problemu sprzed lat kilkudziesięciu. Bogata bibliografia, (112 pozycji literatury) świadczy o dobrej znajomości Doktoranta światowych doniesień naukowych, dotyczących analizowanych w rozprawie zagadnień.

Doktorant nie ma jeszcze istotnego dorobku naukowego, wyznaczonego publikacjami naukowymi. Jest współautorem 8 publikacji. Ale tylko jedna z publikacji została wydana w czasopiśmie o międzynarodowej cyrkulacji (w *Archives of Acoustics*). Chciałbym zachęcić Doktoranta, ale również i Promotora i Promotora pomocniczego do podjęcia się przygotowania materiałów do publikacji. Praca zawiera wiele materiału badawczego, który zasługuje aby go przedstawić międzynarodowemu środowisku naukowemu w formie publikacji, w uznanych czasopismach naukowych o międzynarodowym zasięgu.

Konkluzja końcowa

Jako recenzent, pragnę wyraźnie podkreślić, że wysoko oceniam poziom naukowy rozprawy doktorskiej mgra inż. Michała Grabki. Praca zawiera wiele oryginalnych wyników badań naukowych, o szerokim międzynarodowym znaczeniu. Wszystkie cele, które Doktorant chciał osiągnąć, w efekcie realizacji rozprawy, zostały uzyskane.

Biorąc pod uwagę jednoznacznie pozytywną i wysoką ocenę rozprawy doktorskiej mgra inż. Michała Grabki, pt.:

"Polimerowe materiały w czujnikach z akustyczną falą powierzchniową do detekcji związków fosforoorganicznych "

stwierdzam, że

w świetle obowiązującej *Ustawy - Prawo o Szkolnictwie Wyższym i Nauce z 20.07.2018r* (a także aktów wcześniejszych, w tym: „*Ustawą o Stopniach Naukowych i Tytule Naukowym oraz o Stopniach i Tytule w Zakresie Sztuki*”, z dnia 14 marca 2003 roku wraz z *Rozporządzeniem Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 22 września 2011 roku. oraz Rozporządzenie Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 19 stycznia 2018)*

recenzowana rozprawa spełnia z nadmiarem wszystkie wymogi stawiane rozprawom doktorskim w Dyscyplinie Chemia.

Pozytywna ocena pracy doktorskiej, stanowi w mojej opinii podstawę do ubiegania się mgra inż. Michała Grabki o stopień doktora nauk chemicznych w Dyscyplinie Chemia, w Dziedzinie „Nauki Ścisłe i Przyrodnicze”.

Wnoszę do Rady Naukowej Wydziału Nowych Technologii i Chemii Wojskowej Akademii Technicznej w Warszawie o dopuszczenie mgra inż. Michała Grabki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Z uwagi na wysoką ocenę recenzowanej rozprawy doktorskiej Pana mgra inż. Michała Grabki, w przypadku bardzo pozytywnego przebiegu obrony publicznej, będę wnioskował o wyróżnienie niniejszej rozprawy.

Z wyrazami szacunku



Gliwice, 2020.05.07