

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Izabeli Kłapiszewskiej
p.t. „Wpływ rodzaju tlenku cynku i sposobu jego rozproszenia jako czynniki
determinujące właściwości fizykochemiczne i przeciwdrobnoustrojowe kompozytów
cementowych”

1. Podstawa formalna i przedmiot recenzji

Podstawę formalną opracowania recenzji stanowi pismo nr RD/d/43/02/2024 z dnia 29 października 2024 r., w którym Przewodniczący Rady Dyscypliny Inżynieria Lądowa, Geodezja i Transport Politechniki Poznańskiej, pan prof. dr hab. inż. Jacek Pielecha, informuje o powołaniu mnie przez w/w Radę Dyscypliny na recenzenta rozprawy doktorskiej pani mgr inż. Izabeli Kłapiszewskiej.

Przedmiotem recenzji jest rozprawa doktorska pod tytułem „Wpływ rodzaju tlenku cynku i sposobu jego rozproszenia jako czynniki determinujące właściwości fizykochemiczne i przeciwdrobnoustrojowe kompozytów cementowych”, przygotowana na Wydziale Inżynierii Lądowej i Transportu Politechniki Poznańskiej przez p. mgr inż. Izabelę Kłapiszewską. Promotorem pracy doktorskiej jest dr hab. inż. Agnieszka Śłosarczyk, prof. PP. Podstawę rozprawy doktorskiej stanowi cykl 7 artykułów; są to publikacje współautorskie, przy czym Doktorantka w każdej z nich jest pierwszą autorką.

2. Ocena trafności i oryginalności tematu, układu pracy i wykorzystania źródeł literaturowych

Zastosowanie nanomodifikatorów do wytwarzania materiałów konstrukcyjnych stanowi niewątpliwie jedno z najbardziej aktualnych zagadnień inżynierii materiałów budowlanych. Nanomateriały umożliwiają poprawę wielu właściwości kompozytów cementowych, a także nadawanie im całkiem nowych, atrakcyjnych cech, jak zdolność do samooczyszczania powierzchni i rozkładu szkodliwych substancji przez fotokatalizę czy też zdolności bakteriobójcze. Wiąże się to jednak z koniecznością rozwiązania licznych problemów badawczych i technologicznych, związanych na przykład z zapobieganiem aglomeracji nanodomieszek.

Autorka w swojej pracy podjęła badania nad zastosowaniem nanometrycznego tlenku cynku. Jest to obiecujący modyfikator, a przy tym rozpoznany w znacznie mniejszym stopniu niż chociażby nanotlenek tytanu czy nanokrzemionka. Ponadto, rozwiązując problem efektywnego wprowadzenia nanomodyfikatora do kompozytu cementowego, Doktorantka zastosowała nowoczesne i oryginalne podejście polegające na wykorzystaniu materiałów hybrydowych z udziałem ZnO i ligniny oraz rozpuszczalnik głęboko eutektyczny z wbudowanym w strukturę tlenkiem cynku. Biorąc pod uwagę powyższe, podjęcie zawartej w pracy tematyki oceniam zdecydowanie pozytywnie.

Podstawę rozprawy doktorskiej P. mgr inż. Izabeli Kłapiszewskiej stanowi cykl siedmiu powiązanych tematycznie artykułów. Do recenzji przedstawiono zbiór dokumentów, obejmujący:

- streszczenie w języku polskim i angielskim,
- studium literaturowe, w którym zwięźle przedstawiono problematykę podjętą w pracy doktorskiej; na tej podstawie sprecyzowano jej cel i zakres oraz sformułowano tezy badawcze i problem naukowy,
- syntetyczny przewodnik po cyklu publikacji, zawierający omówienie najważniejszych dokonań naukowych, udokumentowanych w artykułach tworzących cykl, oraz podsumowanie, wnioski i bibliografię,
- obszerną i wyczerpującą informację o przebiegu dotychczasowej kariery Doktorantki – w tym jej najważniejsze osiągnięcia naukowe i doświadczenia zawodowe,
- siedem artykułów naukowych, stanowiących istotę rozprawy,
- wyszczególnienie merytorycznego i formalnego udziału Doktorantki w powstaniu publikacji oraz stosowne oświadczenia współautorów.

Biorąc pod uwagę charakter rozprawy, której istotą jest zbiór siedmiu osobnych, jakkolwiek bez wątpienia merytorycznie i logicznie powiązanych publikacji, powyższy układ opracowania uważam za poprawny i zapewniający czytelnikowi bezproblemowe podążanie za wywodem Autorki. Doktorantka w sposób kompetentny dokonała analizy aktualnego stanu wiedzy i techniki w zakresie wykorzystania nanomodyfikatorów, w tym nanometrycznego tlenku cynku, w technologii materiałów budowlanych; analiza danych literaturowych przekonująco uzasadnia oryginalność podjętej tematyki. Omówienie wyników badań Autorki jest wyczerpujące i klarowne, a ich analiza pozwoliła na sformułowanie przekonujących wniosków.

Wykorzystane i cytowane przez Autorkę, zarówno w przewodniku, jak i w cyklu publikacji, artykuły naukowe i normy stanowią obszerny zbiór (w samym tylko omówieniu najważniejszych dokonań przywołano 107 pozycji bibliograficznych). Jest on dobrany i wykorzystany prawidłowo i efektywnie.

Podsumowując, trafność podjęcia tematu, układ rozprawy i wykorzystanie źródeł literaturowych oceniam zdecydowanie pozytywnie. Dodatkowo należy podkreślić staranną redakcję opracowania; zawiera ono wszystkie potrzebne elementy, uporządkowane w przemyślany i logiczny sposób, przy tym napisane jest poprawnym językiem, z minimalną liczbą błędów.

3. Ocena sformułowania celu i problemu naukowego

Cel pracy został przez P. mgr Izabelę Kłapiszewską sformułowany jako wytworzenie kompozytów cementowych o zdefiniowanych właściwościach, domieszkowanych tlenkiem cynku i materiałami z jego udziałem. Ten nadrzędny cel dotyczy nie tylko opracowania technologii produkcji wyżej wzmiankowanych tworzyw, ale – szerzej – rozwiązania problemów związanych z tą technologią w oparciu o podstawy naukowe, z wykorzystaniem różnorodnych narzędzi badawczych i statystycznych. W takim ujęciu może on stanowić zdefiniowanie podjętego w rozprawie problemu naukowego.

Doktorantka postawiła również dwie tezy badawcze, które syntetycznie można ująć jako twierdzenie, że zarówno rodzaj tlenku cynku (struktura, morfologia, układ krystalograficzny), jak i sposób przygotowania i wprowadzenia nanomodifikatora do kompozytu wpływają w decydujący sposób na właściwości wytworzonych kompozytów cementowych. Tezy te trudno co prawda uznać za całkowicie oryginalne, są jednak logiczne i dobrze opisują zamierzony przez Autorkę sposób rozwiązania zagadnienia.

Powyżej przedstawione sformułowanie celów rozprawy uważam za poprawne i właściwie oddające zamierzenie badawcze Autorki, a zarazem odpowiednie dla rozprawy doktorskiej.

4. Ogólna ocena rozprawy

4.1. Charakterystyka formalna cyklu publikacji stanowiącego istotę rozprawy

Podstawę merytoryczną ocenianej rozprawy doktorskiej stanowi siedem artykułów. Należy z uznaniem odnotować, że sześć z nich zostało opublikowanych w czasopiśmie z impact factorem; są to Cement and Concrete Composites, Materials, dwie publikacje w

Physicochemical Problems of Mineral Processing i dwie w Journal of Materials Research and Technology (łączy IF wynosi 29,3). Siódmy artykuł zamieszczono w recenzowanych materiałach prestiżowej konferencji „Dni Betonu”, wydanych jako Monografie Technologii Betonu. Wszystkie artykuły są współautorskie; we wszystkich Doktorantka jest pierwszą autorką o dobrze określonym, nie budzącym wątpliwości wkładzie merytorycznym, obejmującym w szczególności opracowanie i rozwój koncepcji badawczej, planowanie metodyki i udział w prowadzeniu badań i analizie ich wyników. Powyższe stwierdzenia są potwierdzone oświadczeniami wszystkich współautorów.

Przedstawione publikacje tworzą merytoryczny cykl. Wątki badawcze poruszone w kolejnych artykułach są połączone związkami przyczynowo-skutkowymi i umożliwiają potwierdzenie postawionych w pracy tez. Prowadzą one do sformułowania wniosków stanowiących kompleksową odpowiedź na sformułowany problem naukowy.

4.2. Ocena sposobu rozwiązania problemu naukowego, w tym metodyki badawczej i poprawności wnioskowania, oraz znaczenia praktycznego uzyskanych wyników

W celu osiągnięcia celu pracy P. mgr inż. Izabela Kłapiszewska zaplanowała i zrealizowała ambitny i obszerny program badawczy, obejmujący trzy podstawowe etapy:

1. Ocenę wpływu rodzaju ZnO na właściwości kompozytu cementowego, w tym określenie podstawowych cech zastosowanych tlenków, dobór ilościowy modyfikatora i oznaczenie właściwości kompozytów cementowych zawierających nanodomieszkę.
2. Dobór najkorzystniejszej metody wprowadzania tlenku cynku do zaprawy cementowej z uwagi na zapobieganie aglomeracji nanodomieszki.
3. Modyfikację tlenku cynku w celu optymalnego ujednorodnienia jego rozkładu w kompozycie, w tym wytworzenie materiałów hybrydowych z udziałem ligniny lub rozpuszczalnika głęboko eutektycznego.

Powyższy sposób rozwiązania podjętego problemu naukowego uważam za prawidłowy. Przyjęte założenia są uzasadnione, a kolejne etapy prac badawczych układają się w logiczny ciąg. Zwraca uwagę, że Doktorantka skrupulatnie uwzględniła wszystkie istotne parametry modyfikatora (rodzaj ZnO, struktura krystaliczna, morfologia) oraz w zasadzie wszystkie stosowane w praktyce metody stabilizacji jego wodnej dyspersji, w tym użycie mieszań magnetycznego i ultradźwięków, a także wykorzystanie efektywnych superplastyfikatorów. Skuteczne zastosowanie materiałów hybrydowych ZnO-lignina oraz ZnO-rozpuszczalnik głęboko eutektyczny jest zaś rozwiązaniem oryginalnym i nowatorskim.

Uzyskane wyniki posłużyły do szczegółowej analizy z wykorzystaniem metod statystycznych. Na tej podstawie sformułowano trafne i przekonujące wnioski, dotyczące w szczególności doboru rodzaju nanomodifikatora i najsukuteczniejszego sposobu jego wprowadzania do mieszanki zaprawy cementowej.

Dobór metod eksperymentalnych był odpowiedni do zadania badawczego. Obejmowały one zarówno typowe techniki służące oznaczaniu podstawowych cech materiałów budowlanych (konsystencja mieszanki, czas wiązania, wytrzymałość mechaniczna, porozymetria rtęciowa) jak i metody zaawansowane (między innymi metody oznaczania morfologii nanometrycznego tlenku cynku, dyfraktometria rentgenowska, skaningowa i transmisyjna mikroskopia elektronowa, mikrotomografia komputerowa, termogravimetria, spektrofotometria w zakresie UV-VIS). Wykorzystano również specyficzne metody mikrobiologiczne wyznaczania charakterystyki antydrobnoustrojowej modyfikowanych kompozytów, a także metody syntezy chemicznej w celu wytworzenia różnych rodzajów nanomodifikatora. Doktorantka wykazała się także odpowiednimi umiejętnościami w zakresie wykorzystania metod statystycznych.

Wyniki przeprowadzonych badań pozwoliły na sformułowanie wniosków, które można uznać za logiczne i interesujące zarówno z poznawczego, jak i praktycznego – inżynierskiego punktu widzenia. Znaczenie praktyczne można przypisać jakościowemu i ilościowemu doborowi najsukuteczniejszego rodzaju nanomodifikatora oraz opracowaniu skutecznej metody jego wprowadzania do kompozytu. Doktorantka trafnie wskazała również dalszy kierunek rozwoju nanomodyfikacji z użyciem tlenku cynku, jakim jest wprowadzenie modyfikatorów hybrydowych.

Podsumowując tę część recenzji stwierdzam, że P. mgr inż. Izabela Klapiszewska wykazała się umiejętnością samodzielnego planowania i prowadzenia prac badawczych, doboru i wykorzystania właściwych metod eksperymentalnych oraz analizy wyników prowadzącej do sformułowania przekonujących wniosków. Rezultaty pracy mogą znaleźć praktyczne zastosowanie w technologii kompozytów budowlanych.

5. Uwagi krytyczne i dyskusyjne

Oceniana rozprawa zawiera pewne niedoskonałości, które przedstawiam poniżej.

1. Niestety, nie sposób nie zauważyć, że tytuł rozprawy jest sformułowany nie do końca poprawnie: „wpływ” to nie „czynniki”. Lepiej brzmiałoby „Rodzaj tlenku cynku i sposób jego rozproszenia jako czynniki...”.

2. Równania (1) i (2) nie przedstawiają w ścisłym sensie reakcji chemicznych, ponieważ nie jest w nich zachowana stechiometria; jest to raczej pogładowe przedstawienie kierunku zachodzących przemian (oczywiście, recenzent zdaje sobie sprawę, że proporcje C/S i H/S w fazie C-S-H są zmienne).
3. Nie jest jasne, co należy rozumieć przez „zorientowane/kwalifikowane/preferencyjne” zastosowania, o których mowa na str. 21.
4. Nie wyjaśniono również, co oznaczają „inteligentne właściwości” (str. 26). Obszerniejsze omówienie jest tu potrzebne, gdyż „inteligentne” cechy lub materiały to wciąż określenia dość kontrowersyjne, różnie rozumiane i niejednoznaczne.
5. Tamże mowa jest o właściwościach termicznych, jakich nabywają kompozyty przez modyfikację. To bardzo nieprecyzyjne; „właściwości termiczne” ma każdy materiał. Chodzi o to, jakie są wartości konkretnych cech, specyficzne dla omawianych tu tworzyw.
6. Badając wpływ nano-ZnO nie różnicowano jego zawartości, ustalonej na 0,1% masy cementu. Dobór ilościowy pojawia się dopiero przy badaniu metod wprowadzania modyfikatora do mieszanki zaprawy – i są to już inne ilości. Na str. 52 Autorka stwierdza, że „w przypadku wprowadzenia tego typu domieszki (*DES-ZnO – PL*), konieczne było odpowiednie dobranie jej ilości”. Dlaczego dopiero w tym wypadku?
7. Pewne wątpliwości budzi również traktowanie obecności lub braku superplastyfikatora jako zmiennej w optymalizacji. Korzystny wpływ tej domieszki jest raczej oczywisty.
8. Określenie „najbardziej optymalna” na str. 50 jest niepoprawne: optymalny to najlepszy, nie można być mniej albo bardziej optymalnym.
9. We wnioskach (str. 55) Doktorantka stwierdza, że „z uwagi na ograniczenia technologiczne i kosztowe syntezy tlenku cynku metodą mikrofalową do drugiego etapu badań wybrano tlenek produkowany komercyjnie”. Fakt istnienia tych ograniczeń – zwłaszcza ekonomicznych – musiał być przecież znany od początku. Jakie więc było uzasadnienie prowadzenia badań z jego udziałem?

Przedstawione powyżej uwagi i komentarze – w znacznej mierze o charakterze redakcyjnym – nie zmieniają mojej zdecydowanej pozytywnej oceny rozprawy doktorskiej P. mgr inż. Izabeli Kłapiszewskiej. Ich celem było głównie dalsze doskonalenie warsztatu badawczego i publikacyjnego Autorki.

6. Podsumowanie i wniosek końcowy

Recenzowana rozprawa doktorska P. mgr inż. Izabeli Klapiszewskiej pt. „Wpływ rodzaju tlenku cynku i sposobu jego rozproszenia jako czynniki determinujące właściwości fizykochemiczne i przeciwdrobnoustrojowe kompozytów cementowych” stanowi, moim zdaniem, wartościowe osiągnięcie naukowo-badawcze w dyscyplinie inżynieria lądowa, geodezja i transport, o wyraźnie zaakcentowanym znaczeniu praktycznym.

Doktorantka wykazała się ogólną wiedzą teoretyczną w dyscyplinie naukowej inżynieria lądowa, geodezja i transport, a także umiejętnością samodzielnego planowania i prowadzenia prac badawczych w celu rozwiązania problemu naukowego. Sposób prezentacji wyników w rozprawie jest właściwy. Przeprowadzona analiza wyników badań jest prawidłowa, a wyciągnięte na jej podstawie wnioski zostały sformułowane poprawnie.

Biorąc pod uwagę powyższe stwierdzam, że wymagania ustawy Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce z dnia 20 lipca 2018 r. z póź. zm. zostały spełnione i wnoszę o dopuszczenie P. mgr inż. Izabeli Klapiszewskiej do publicznej obrony rozprawy doktorskiej.

Ponadto, biorąc pod uwagę ponadprzeciętny poziom ocenianej rozprawy doktorskiej, wnioskuję o jej wyróżnienie. Wniosek ten uzasadniam szczególną istotnością i aktualnością podjętej tematyki (nanomodyfikacja) oraz nowatorskim charakterem przeprowadzonych badań, zwłaszcza w odniesieniu do możliwości wykorzystania materiałów hybrydowych. Doktorantka wykazała się ponadto szeroką, interdyscyplinarną wiedzą (inżynieria lądowa, geodezja i transport, inżynieria materiałowa, nauki chemiczne) i bardzo wysokim poziomem warsztatu naukowego w zakresie planowania i prowadzenia badań z wykorzystaniem zaawansowanych metod badawczych. Rozprawa stanowi szczególnie istotne osiągnięcie naukowe, a osiągnięte wyniki w zakresie doboru nanomodifikatora i sposobu jego wprowadzania do tworzywa cementowego mogą być praktycznie wykorzystane w technologii kompozytów budowlanych.