



UNIwersytet
JAGIELLOŃSKI
W KRAKOWIE

Kraków 20.08.2018

dr hab. Joanna Łojewska
Wydział Chemii
Uniwersytet Jagielloński
ul. Ingardena 3, 30-060 Kraków
tel. 12 6632220,
email lojewska@chemia.uj.edu.pl

Recenzja pracy doktorskiej zatytułowanej:
„Wpływ zawartości ligniny w masie celulozowej na trwałość
papieru”
mgr Edyty Małachowskiej
pod kierunkiem:
dr hab. inż. Piotra Przybysza

Wydział Chemii

Praca doktorska pani mgr Edyty Małachowskiej została przygotowana pod kierunkiem dr hab. Piotra Przybysza na Wydziale Technologii Drewna Szkoły Głównej Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie. Promotorem pomocniczym pracy był dr inż. Piotr Boruszewski.

Celowość badań

Rozprawa doktorska pani Edyty Małachowskiej wpisuje się w nurt tematyki związanej z technologią wytwarzania papieru. Jej walor technologiczny należy podkreślić z perspektywy ugruntowanego, a jednak aktywnie rozwijającego się przemysłu papierniczego, poszukującego wciąż nowych rozwiązań związanych z formowaniem właściwości chemicznych i mechanicznych produktów papierowych do rozmaitych zastosowań. Podstawową tezę jaką postawiła Doktorantka było sprawdzenie wpływu ligniny na właściwości fizyczne i chemiczne papierów postarzanych w różnych warunkach. Praca powstała jako odpowiedź na dyskusje toczone w literaturze tematu, dotyczące niekorzystnego wpływu ligniny na trwałość papieru.

ul. Gronostajowa 2
PL 30-387 Kraków
tel. +48 12 686 2770
sekretar@chemia.uj.edu.pl



Konstrukcja i zawartość merytoryczna pracy

Przedstawiona do recenzji praca doktorska skomponowana jest zgodnie z kanonem przyjętym dla prac w dziedzinie nauk przyrodniczych i zawiera część literaturową oraz eksperymentalną. Liczy sobie 189 stron, 114 rysunków i 11 tabel, co nawet przy pobieżnym studiowaniu pracy świadczy o bardzo bogatym materiale badawczym zgromadzonym przez Autorkę.

Pracę poprzedza bardzo obszerny i rozbudowany wstęp literaturowy, który ujmuje zagadnienia przekraczające zakres merytoryczny pracy i stanowi syntetyczne ujęcie bardzo bogatej wiedzy na temat sposobu wytwarzania, właściwości, zastosowania i starzenia papieru. Jest on zatem niezależnym opracowaniem stanowiącym około jednej trzeciej objętości pracy. Wstęp został opatrzony ponad 240 odnośnikami literaturowymi, świadczącymi o bardzo dobrej znajomości dziedziny. Tak obszerny wstęp przekracza znacząco wymogi stawiane rozprawom w dziedzinie nauk przyrodniczych i technicznych, gdzie adepci pióra ograniczają się do zagadnień ściśle związanych z tematem. Oczywiście taki jak zaprezentowany sposób konstrukcji pracy jest całkowicie „licencją” jej twórczyni.

W części eksperymentalnej zostały opisane materiały i metody stosowane do analiz właściwości technologicznych, zwanych inaczej makroskopowymi oraz właściwości strukturalnych czyli mikroskopowych papieru, a następnie przedstawione wyniki w tych dwóch zakresach opisowych. Zmiennymi parametrami były względne zawartości ligniny w papierze, czas i warunki przyspieszonego starzenia. Na uwagę zasługuje bardzo rzetelnie opracowana, a następnie udokumentowana metoda preparatyki materiałów papierowych o różnej zawartości ligniny, co w mojej opinii nie jest zagadnieniem trywialnym. Podkreślić należy zastosowanie bardzo szerokiej gamy komplementarnych metod analitycznych, zarówno w pierwszym, jak i drugim wymienionym powyżej zakresie: począwszy od analiz samej masy papierowej, analiz wytrzymałościowych, kwasowości i barwy przygotowanego papieru poprzez analizy dedykowane określeniu mikroskopowych właściwości struktury papieru, takich jak spektroskopia w podczerwieni, świetle



widzialnym i ultrafiolecie, chromatografia wykluczania molekularnego, czy dyfrakcja rentgenowska. W tym miejscu na uznanie zasługuje biegłość, z jaką Autorka posługuje się tak odległymi koncepcyjnie technikami badawczymi.

Założony na etapie syntezy skład materiałów został określony za pomocą szeregu metod służących ocenie stanu masy celulozowej i samego papieru, a zawartość ligniny została przedstawiona jako liczba Kappa. Otrzymane próbki papieru o różnej zawartości ligniny zostały przebadane pod kątem oceny ich właściwości technologicznych za pomocą wskaźników mechanicznych, a w tym oporu przedarcia, przepuklenia, czy samozewalności, a także pod kątem zmian kwasowości i barwy. Ze względu na złożony skład i strukturę materiału, jakim jest papier, tak kompleksowe podejście do opisu samego materiału wyjściowego uważam za niezbędne do prowadzenia interpretacji wyników starzeniowych i ich dalszych korelacji. Wydaje się to być może oczywiste, jednak z mojego rozeznania wynika, że dość rzadkie w literaturze tematu.

W dalszej części pracy przedstawione zostały korelacje zawartości ligniny w papierze z parametrami opisującymi właściwości strukturalne, a w tym ze stopniem polimeryzacji, utlenienia i krystaliczności względem czasu i warunków starzenia (w atmosferze suchej i wilgotnej). Stopień polimeryzacji wyznaczono obliczając średnie wagowo masy cząsteczkowe celulozy, stopień utleniania obliczając wskaźniki na podstawie pasm markerów utleniania w widmie FTIR i UV/Vis, a stopień krystaliczności na podstawie analiz XRD.

Dyskusja wyników została przeprowadzona w sposób dojrzały, z uwzględnieniem zarówno możliwości i ograniczeń metodologicznych, jak i z dystansem niezbędnym przy ocenie literatury. Wnioski w pracy zostały wyciągnięte poprawnie i odpowiadają założonym celom badawczym. W istocie wbrew przesłankom literaturowym zawartość ligniny ma niewielki wpływ na odporność mechaniczną i trwałość papieru, co można podać jako pionierski wynik w tej dziedzinie.

Uwagi krytyczne i pytania

Główną uwagą krytyczną, jaka nasuwa się po lekturze rozprawy, jest pewien niedosyt czytelnika, który dotyczy dyskusji parametrów strukturalnych i ich

związku z wytrzymałością, odpornością mechaniczną i makroskopowymi parametrami opisującymi materiał papierowy. W dyskusji Autorka podkreśla nawet, że wyniki umożliwiają wyciągnięcie wniosków dotyczących mechanizmu degradacji papieru, jednak *explicite* ich nie podaje.

Co się tyczy bardziej szczegółowej interpretacji widm w podczerwieni, zauważmy, że próbki wyjściowe nie mają pasm w zakresie odpowiadającym oscylacji grup karbonylowych będących produktami utleniania, dlatego zatem Autorka twierdzi, że widma są trudne do interpretacji, a technika DRIFT nie nadaje lub słabo nadaje się do analizy materiałów lignocelulozowych. W moim rozumieniu stosowane przez autorkę wskaźniki utlenienia nie nadają się do opisu stopnia utlenienia samej celulozy. Pod uwagę należy wziąć również następczo równoległy charakter utleniania zarówno celulozy, jak i ligniny co niekoniecznie musi dawać rosnące trendy względem czasu postarzania próbek. Czy w badaniach w podczerwieni wykonano widma samej ligniny, co ułatwiłoby interpretację widm materiałów lignocelulozowych?

Podobna uwaga dotyczy interpretacji dyfraktogramów rentgenowskich. Pytanie jakie nasuwa się przy ich analizie dotyczy wyjaśnienia kwestii dlaczego wskaźniki krystaliczności nie wykazują oczekiwanych trendów?

W opisie wyników chromatograficznych brak jest danych, czy masa średnia została wyznaczona z całej krzywej rozkładu czy po usunięciu frakcji hemiceluloz. W jaki sposób zatem nie uwzględnienie tego wpływa na otrzymane wartości stopnia polimeryzacji i czy ma to istotne znaczenie?

Całkowicie zgadzam się z Autorką, że wszelkie próby korelowania stopnia polimeryzacji i właściwości mechanicznych próbek papieru mogą prowadzić do mylnych wniosków. Jak jednak powiązać ten parametr np. z samozerwalnością, czy oporem przedarcia? Jaki związek miałby stopień krystaliczności z powyższymi parametrami mechanicznymi?

We wnioskach Autorka pisze, że zawartość ligniny w masie włóknistej nie ma wpływu na szybkość starzenia papierów. Śledząc trendy zarówno krzywych opisujących parametry mechaniczne, jak i stopień polimeryzacji, jestem innego zdania. Jaką szybkość procesu Autorka ma na myśli? Moim zdaniem lignina ma niewielki wpływ na efekty końcowe starzenia papieru, a nie na szybkość z jaką ten efekt jest osiąganym. Jakie przesłanki lub fakty

literaturowe tłumaczą to zjawisko. Inne pytanie, które ma związek z powyższym, dotyczy roli ligniny w układzie lignocelulozowym.

Bez względu na to jak wielkim grzechem ludzkości jest korelowanie rozmaitych parametrów, w pracy zabrakło mi wprost podanych korelacji pomiędzy np. zmianami barwy a rozwojem grup karbonylowych, czy też parametrami mechanicznymi a stopniem polimeryzacji.

W pracy nie znajduję również bardziej krytycznego spojrzenia na faktyczne zmienne opisujące układ podczas sztucznego postarzania. Pewne próby takiej analizy są dokonane wówczas, gdy Autorka stwierdza, że wzrastająca w wyniku postarzania kwasowość materiału przyspiesza, w tym przypadku katalizuje hydrolizę wiązań glikozydowych.

Z uwag językowych mam jedyne zastrzeżenie do nadmiernego używania konstrukcji typu: "papier charakteryzował się dużą wytrzymałością" zamiast prostszego sformułowania: „papier był bardziej wytrzymały”. We wstępie do pracy słowo „katalizować” używane jest często w potocznym rozumieniu, co nie powinno mieć miejsca. W końcu zachodzi ostateczne pytanie, jak Autorce udało się wyredagować pracę, w której nie ma ani jednego błędu literowego i gramatycznego, co podają jako zaletę, po recenzji wielu, jak dotychczas, prac doktorskich.

Podsumowanie

Ostatecznie stwierdzam, że postawione cele pracy zostały w pełni zrealizowane. Do najważniejszych osiągnięć pracy zaliczam metodyczne przeprowadzenie badań nad wpływem zawartości ligniny w papierze na jego trwałość i wytrzymałość mechaniczną, co zostało bardzo detalicznie udokumentowane na podstawie analiz makroskopowych (użytkowych) i mikroskopowych (strukturalnych). Na uznanie zasługuje niezwykle bogaty materiał doświadczalny zgromadzony i wnikliwie przeanalizowany przez Autorkę, co w moim rozumieniu stanowi zasługujące na wyróżnienie osiągnięcie poznawcze i praktyczne. Moje uznanie budzi również biegłość, z jaką Edyta Małachowska posługuje się licznymi metodami analitycznymi używanymi do analizy struktury materiałów i metodami opisu ich rozmaitych



UNIWERSYTET
JAGIELLOŃSKI
W KRAKOWIE

właściwości. Z tych powodów Doktorantka plasuje się w gronie wysokiej klasy specjalistów w dziedzinie inżynierii materiałowej i technologii papieru.

Przedstawione w niniejszej recenzji uwagi krytyczne w żaden sposób nie umniejszają osiągnięć rozprawy i nie niweczą ogromnego wkładu pracy włożonego w jej przygotowanie. Mam nadzieję, że staną się one kanwą do ożywionej dyskusji podczas publicznej obrony rozprawy. Mam również nadzieję, że te uwagi umożliwią zredagowanie niezwykle cennej i brakującej w literaturze publikacji, szeroko opisującej wpływ ligniny na trwałość i wytrzymałość materiałów papierowych.

Przedstawiona praca spełnia wszelkie formalne wymogi stawiane pracom doktorskim określone w art. 13 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. z 2003 r., nr 65 poz. 595 z późniejszymi zmianami. W związku z moją pozytywną recenzją wnoszę o dopuszczenie mgr Edyty Małachowskiej do publicznej obrony rozprawy doktorskiej. Z wyżej wymienionych powodów wnioskuję również o wyróżnienie rozprawy.

Wydział Chemii

ul. Ingardena 3
PL 30-060 Kraków
tel. +48(12) 633 63 77
fax +48(12) 634 05 15
sekretar@chemia.uj.edu.pl
www.chemia.uj.edu.pl