

Szczecin 5 maja, 2023

prof. dr hab. inż. Artur Bartkowiak
Centrum Bioimmobilizacji i Innowacyjnych Materiałów Opakowaniowych
Wydział Nauk o Żywności i Rybactwa
Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie

Ocena pracy doktorskiej p. mgr. inż. Tomasza Nowaka
**p.t.: „Hydrofobizacja wytworów papierniczych przy użyciu skrobi modyfikowanej
alkoksylanami”**

wykonanej na Wydziale Leśnym i Technologii Drewna
Uniwersytetu Przyrodniczego w Poznaniu
pod kierunkiem dr. hab. inż. Konrada Olejnika, prof. PŁ
oraz promotora pomocniczego dr. inż. Waldemara Perdocha

Podstawą opracowania oceny jest:

- pismo Dziekana Wydziału Leśnego i Technologii Drewna prof. dr hab. Piotra Łakomego z dnia 6 marca 2023 roku, który na wniosek Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Leśne Uniwersytetu Przyrodniczego w Poznaniu zwrócił się do mnie o dokonanie recenzji ww. pracy doktorskiej;
- praca doktorska mgr. inż. Tomasza Nowaka

W okresie ostatnich kilkunastu lat można zaobserwować wzrastające zainteresowanie wykorzystaniem celulozy do różnego rodzaju zastosowań w tym produkcji papieru oraz tektury falistej o specjalnych właściwościach. Materiały te są szczególnie chętnie wykorzystywane do celów opakowaniowych jako ekologiczna alternatywa do surowców syntetycznych takich jak tworzywa sztuczne otrzymywanych w procesach przetwórstwa ropy naftowej, gazu ziemnego lub węgla. Niestety pomimo szerokiej dostępności celulozy produkowane z niej wyroby papiernicze charakteryzują się wysoką hydrofilowością, niską odpornością na wilgoć co znacznie ogranicza przemysłowe zastosowanie wyrobów celulozowych takich jak papier i tektura do celów opakowaniowych produktów zawierających wodę lub wrażliwych na działanie wilgoci.

Obecnie stosowane metody modyfikacji w kierunku poprawy hydrofobowości papieru bardzo często pomimo zasadniczej poprawy właściwości użytkowych niestety prowadzą do produktów które nie mogą być poddawane procesom ponownego recyklingu materiałowego co w sposób zasadniczy ogranicza ich pierwotną ekologiczność z punktu widzenia gospodarki w obiegu zamkniętym. Z tego powodu naukowcy oraz producenci papieru poszukują efektywnych metod modyfikacji zarówno pod względem procesowym, użytkowym i kosztowym które najlepiej, aby można było zastosować i zintegrować już na etapie procesu produkcji papieru z masy celulozowej.

Dlatego uważam wybór tematu pracy, mający na celu określenie możliwości hydrofobizacji wytworów papierniczych za pomocą skrobi modyfikowanej związkami

krzemoorganicznymi, jako celowy i trafny z punktu widzenia oryginalności pracy badawczej, gdzie przykładem tego rodzaju pracy jest rozprawa doktorska mgr inż. Tomasza Nowaka.

Przedstawiona do oceny rozprawa doktorska liczy 94 strony i została podzielona na 10 zasadniczych części. Po wykazie zastosowanych w pracy skrótów i wprowadzeniu autor dokonał przeglądu literatury podzielonego na dwie zasadnicze części, gdzie pierwsza dotyczy przeglądu metod ograniczających zdolność papieru do wchłaniania cieczy i druga opisująca rolę skrobi w technologii papieru. Cel i zakres pracy został wydzielony w pracy jako oddzielna część. Sekcja eksperymentalna została podzielona na materiał badawczy i metody, natomiast wyniki i dyskusja zawarto w jednym obszernym punkcie: wyniki i ich omówienie. Kolejne sekcje dotyczą wniosków, zestawienia wykorzystanej literatury i na zakończenie streszczenie oraz abstrakt w języku angielskim. Osobiście uważam, że zarówno streszczenie jak i jego tłumaczenie mógłby być umieszczony na początku pracy, co ułatwiłoby czytającemu szybką weryfikację czego dotyczy praca. Ogólnie układ pracy jest typowy dla tego typu opracowań badawczo-naukowych.

Doktorant w wprowadzeniu opisuje bardzo zwięźle choć z drugiej strony umiejętnie proces produkcji wyrobów celulozowych w postaci papieru w tym prezentuje parametry jakie decydują o najistotniejszych jego właściwościach ze szczególnym uwzględnieniem tych, które obecnie ograniczają szersze możliwości jego zastosowanie. Doktorant wskazuje na niską odporność celulozy oraz wyrobów z niej wykonanych w tym celulozy na wodę i wilgoć.

Właściwa „Część teoretyczna” licząca zaledwie 13 stron jest bardzo zwięzłą próbą zaprezentowania obecnego stanu wiedzy i genezy wyboru celu pracy w świetle dostępnej literatury. W przeglądzie autor skupił się tylko na wybranych metodach hydrofobizacji papieru jakie docelowo można zastosować na etapie zasadniczego procesu produkcji papieru z mas celulozowych tzn. związanych z bezpośrednią modyfikacją masy celulozowej lub kompozycji skrobiowych stosowanych do ich zaklejania. Wydaje mi się, że punktu widzenia przejrzystości przegląd literatury w całości dotyczy wskazanemu pkt 3.1 czyli „metod ograniczania zdolności papieru do wchłaniania cieczy” i powinien on być podzielony na wydzielone dwie części dotyczące pierwsza celulozy oraz druga dotycząca skrobi i metod jej modyfikacji. W opisie zostały pominięte inne bardzo ciekawe znane metody jakie mogą być zastosowane w procesie hydrofobowej modyfikacji powierzchni papieru m.in. z wykorzystaniem różnych rodzajów wodnych dyspersji hydrofobowo-hydrofilowych jakie mogą być zastosowane w procesach klasycznego powlekania lub stosując różnorodne techniki zadruku bez pogorszenia podatności otrzymanych materiałów na hydro-termiczne rozwłóknianie. Co do samego opisu, zawartych opinii i wniosków dotyczących stanu wiedzy w tym obecnych ograniczeń procesu modyfikacji w masie zarówno samej celulozy lub wykorzystanej do jej modyfikacji skrobi nie mam żadnych uwag. Jedyny komentarz i sugestia jaka nasunęła mi się podczas czytania tej części pracy to możliwość przygotowania zestawienie tabelarycznego wyników prac innych autorów dotyczących tematyki modyfikacji skrobi i jej wykorzystania do modyfikacji papieru. Takie zestawienie wraz z krótkim opisem uzyskanych wyników poprawy hydrofobowości przez innych autorów szczególnie wykorzystujących związki krzemoorganiczne ułatwiłoby weryfikację oryginalność przyjętych celów oraz porównanie otrzymanych wyników pracy doktorskiej pracy w świetle obecnego stanu wiedzy.

W wydzielonej części na stronie 20 zaprezentowano cel i zakres pracy. Uważam, że zarówno wskazany cel pracy dotyczący możliwości hydrofobizacji wybranych różnych grup produktów papierniczych za pomocą skrobi modyfikowanej związkami krzemoorganicznymi o różnej budowie molekularnej ma ciekawy charakter poznawczy z punktu widzenia dotychczasowego stanu wiedzy. Praca poza przedstawionym powyżej użytecznym celem ma także jasno

sprecyzowany cel poznawczy jakim jest opracowanie modelowych preparatów skrobiowych zwiększających właściwości hydrofobowe wybranych grup wyrobów papierniczych przy jednoczesnej poprawie ich właściwości wytrzymałościowych oraz określenie zjawisk i interakcji występujących pomiędzy skrobią a silanami.

Rozdział „Część eksperymentalna” obejmuje omówienie materiału badawczego oraz zastosowanych metod instrumentalnych omówionych w 6 oddzielnych sekcjach.

Opis rozpoczyna się od omówienia wykorzystanych w pracy materiałów celulozowych (4 grupy różnorodnych materiałów papierniczych o gramaturze w zakresie 70-350 g/m²), czterech związków krzemooorganicznych o różnej budowie chemicznej, reaktywności i hydrofobowości) oraz typowej skrobi pszennej dedykowanej do zaklejania powierzchniowego papieru. W kolejnej sekcji dotyczącej zastosowanych metod opisano w pkt. 5.2.1 metodę modyfikacji skrobi alkoksylanami oraz w pkt. 5.2.3 proces aplikacji preparatów skrobiowych na różnych bazowych wytworach papierniczych. Uważam, że w opisie zostały pominięte bardzo istotne informacje dotyczące czasu i warunków mieszania podczas przygotowania skrobi, jej modyfikacji oraz samej skali procesów, co w tego rodzaju obróbkach hydrotermicznych skrobi często ma zasadnicze znaczenia dla jakości i powtarzalności procesów. Dziwi także brak podstawowej charakterystyki reologicznej przygotowanych roztworów w tym jej zmiany w czasie oraz w funkcji zmiennych warunków ścinania. W przypadku powlekania brak informacji na temat teoretycznej ilości nanoszonej mokrej warstwy za pomocą pręta Meyer’a 5 i szybkości nanoszenia.

Wybrane i zastosowane metody charakterystyki układów silan-skrobia oraz modyfikowanych materiałów celulozowych w tym rozbudowane badania właściwości mechanicznych uważam za właściwe z punktu widzenia wskazanych celów i zakresu pracy doktorskiej. Metody analityczne zostały przyjęte w sposób prawidłowy adekwatnie do wskazanego zakresu i przedmiotu analizy. Na szczególne podkreślenie zasługuje wykorzystanie dwóch ciekawych metod badawczych: po pierwsze obserwacji mikroskopowych Cryo-SEM z możliwością analizy składu EDEX oraz badanie dynamiki wnikania wody w modyfikowany materiał celulozowy za pomocą techniki PDA (Penetration Dynamics Analyzer). Za bardzo ciekawe i pomocne w śledzeniu opisu przeprowadzonych badań uważam przedstawiony schemat przeprowadzonych prac badawczych na rycinie 17.

Dziwi brak opisu oraz zastosowania jakiejkolwiek metodyki analizy statystycznej wyników co w przypadku badań zarówno fizyko-chemicznych właściwości materiałów na bazie naturalnego polisacharydu jakim jest skrobia o nie w pełni jednolitej i powtarzalnej strukturze chemicznej jak i stosowanych badań na niejednorodnym materiale jakim są różne wyroby papiernicze wydaje się być podstawą rzetelnej analizy otrzymanych wyników. Uważam, że taka analiza powinna być ostatecznie przeprowadzona, aby zweryfikować i potwierdzić istotność obserwowanych i omawianych w pracy różnic.

Rozdziały 6.1 – 6.4 stanowią zasadniczą część pracy, opisując poszczególne przeprowadzone badania, otrzymane wyniki i ich interpretację.

Zakres pracy obejmował po pierwsze analizę fizykochemiczną zachodzącą pomiędzy wybranymi alkoksylanami i skrobią w tym określenie występujących rodzajów wiązań oraz dystrybucji związków krzemooorganicznych. Po drugie charakterystykę istotnych właściwości użytkowych modyfikowanych materiałów celulozowych takich jak właściwości sorpcyjne wody i właściwości wytrzymałościowe.

Analiza właściwości fizyko-chemicznych przygotowanych układów silan-skrobia została przeprowadzona za pomocą następujących technik Cryo-SEM, SEM-EDX oraz analizy spektroskopowej ATR-FTIR. Wyniki badań wykazały, że najlepszy i jednocześnie najtrwalszy

efekt hydrofobizacji uzyskano dla cząsteczki alkilosilanów o najkrótszym łańcuchu węglowym w cząsteczce tzn. posiadającą jako podstawnik alifatyczny tylko grupę metylową $-CH_3$ (metyltrimetoksylan MTMS). Wyniki badań SEM-EDX i ATR-FTIR potwierdziły, że tylko w przypadku MTMS obserwuje się jego zdolność do trwałego wbudowywania się w strukturę skrobi w stanie koloidalnym. Pozostałe badane związki krzemorganiczne miały tendencję do pozostawiania tylko na powierzchni roztworu. Prawdopodobnie jest to spowodowane w tym przypadku ograniczoną rozpuszczalnością i trudnym mieszaniem różnych alkilosilanów w wodzie co uniemożliwia stworzenie ze skrobią układu homogenicznego gwarantującego odpowiednie interakcje pomiędzy reaktywnymi grupami skrobi i silanów. Szkoda, że autor w tym przypadku nie spróbował zastosować innych warunków modyfikacji w tym innych rozpuszczalników organicznych mieszających się z wodą i jednocześnie będących rozpuszczalnikami bardziej hydrofobowych silanów.

W przypadku badań ATR-FTIR na podstawie pojawiających się charakterystycznych psm dla grup funkcyjnych występujących w silanach potwierdzono ich obecność lub brak w badanych układach modyfikowanych skrobi w tym ich odporność na proces wymywania. Dziwi fakt, że Doktorant nie pokusił się o głębszą analizę obserwowanych zmian widm FTIR w tym możliwości przesunięć maksimów charakterystycznych pasm, które mogą świadczyć np. o odmiennym/zmiennym charakterze otoczenia chemicznego dookoła określonych grup funkcyjnych co mogłoby rzucić dodatkowe światło na rodzaj interakcji pomiędzy zastosowanymi silanami a otaczającymi je polisacharydami.

Wyniki badań mechanicznych w tym badania pochłaniania energii przepuklinie potwierdziły, że stosowane kompozycje hydrofobizujące nie mają wpływu na strukturę włóknistą badanych papierów i tylko w niewielkim stopniu w przypadku niektórych materiałów obserwowane są zmiany właściwości mechanicznych.

Podsumowując, należy stwierdzić, że recenzowana rozprawa doktorska posiada wysoką wartość poznawczą dotyczącą obecnie stosowanych metod przerobu mas celulozowych. Doktorant przeprowadził usystematyzowane badania możliwości modyfikacji skrobi i jej wykorzystania do poprawy właściwości hydrofobowych materiałów papierniczych o odmiennej charakterystyce. Charakteryzacja otrzymanych produktów w postaci modyfikowanej skrobi oraz pokrytych powierzchni materiałów została przeprowadzona wieloma uzupełniającymi się technikami, co pozwoliło na wyciąganie komplementarnych wniosków niemożliwych do osiągnięcia tylko przy zastosowaniu pojedynczych metod badawczych.

Jakość wykonanych przez mgra inż. Tomasza Nowaka badań oraz sposób ich opisu oceniam pozytywnie. W trakcie lektury części doświadczalnej oraz opisu wyników przeprowadzonych badań nasunęły mi się pewne pytania i dlatego proszę, aby Doktorant w czasie obrony ustosunkowała się do następujących kwestii:

Str. 50-54: Proszę o wyjaśnienie co może być powodem odmiennych zmian zależności natężenia sygnału fal ultradźwiękowych w czasie testu PDA od 0 do 1 sekundy dla różnych rodzajów modyfikowanych materiałów celulozowych (ryc. 33,34, 36 i 38) – chodzi o to czy zaobserwowane zmiany (niejednorodność zmiany – tzn. występujące falowania krzywych) korelują z odmienną strukturą modyfikowanego materiału?

Str. 60: W tekście na stronie 60 zauważyłem brak omówienia wyników z ryciny 43. która dotyczy nasiąkliwości wody metodą Cobb dla tektury MAKULATUROWEJ, które uważam za najbardziej interesujące z punktu widzenia praktycznego, gdyż względny stopień poprawy hydrofobowości był w przypadku tego materiału celulozowego najwyższy.

W pracy nie przeprowadzono pogłębionej dyskusji efektywności nanoszenia mokrej warstwy dla różnych kompozycji skrobiowych w kontekście nie tylko rodzaju zastosowanego materiału celulozowego, gdzie można byłoby się m.in. pokusić o wykonanie stosownych korelacji pomiędzy parametrami charakteryzującymi właściwości zastosowanych materiałów zaprezentowanych w tabeli 2 a otrzymanymi wynikami, ale także teoretyczną i rzeczywistą wielkością przenoszanej mokrej warstwy za pomocą zastosowanego pręta Meyer'a nr 5, którego teoretyczna zdolność przenoszenia jest ściśle zdefiniowana. Niestety brak także informacji o szybkości nanoszenia mokrej warstwy na powierzchni modyfikowanych wyrobów papierniczych oraz informacji o lepkości wodnych układów skrobiowych np. oznaczanych, jeżeli nie za pomocą wiskozymetru lub reometru w wykorzystaniem kubka wypałowego Forda 4,0, który jest najczęściej stosowaną metodą charakteryzacji właściwości lepkościowych kompozycji powłokotwórczych.

Chciałbym poprosić, aby doktorant odniósł się do wyników cytowanej w rozprawie doktorskiej wcześniejszej pracy: Ganicz, T., Olejnik, K., Różga-Wijas, K., and Kurjata, J. (2020). "New method of paper hydrophobization based on starch-cellulose-siloxane interactions," *BioRes.* 15(2), 4124-4142 w tym, aby określił różnice w założeniach swojej pracy oraz na ile otrzymane wyniki i wnioski pracy doktorskiej różnią się lub są komplementarne z konkluzjami jakie zostały zaprezentowane w cytowanej pracy.

Pracę zamykają syntetyczne wnioski końcowe oraz zawierający 87 pozycji spis cytowanej literatury. Wnioski są zaprezentowane i sformułowane prawidłowo, adekwatnie do zakresu badań i otrzymanych wyników ze wskazaniem wszystkich najważniejszych obserwacji wynikających z poszczególnych badań jakie zostały wykonane w pracy. Szkoda, że w podsumowaniu autor nie pokusił się o dyskusję nad realnością techniczną i ekonomiczną zaproponowanej metody w kontekście produkcji wielkotonażowej papieru i ew. porównania tej metody do innych obecnie stosowanych albo rozwijanych metod modyfikacji powierzchni w tym stosowanych obecnie komercyjne preparatów poprawiające właściwości hydrofobowe papieru.

W jednym z wniosków dostrzegłem pewną nieścisłość jaką chciałbym aby doktorant wyjaśnił a mianowicie w punkcie 1 mowa jest o tym, że niezależnie od rodzaju związku krzemoorganicznego jako zastosowano w pracy wszystkie testowane silany poprawiły właściwości hydrofobowe badanych wytworów papierowych, co może wprost sugerować, że różne silany były testowane z wykorzystaniem różnych wyrobów papierniczych a tak nie było, gdyż testy ze wszystkimi silanami były przeprowadzone tylko na bibule filtracyjnej firmy Whatman.

Od strony graficznej praca jest wykonana starannie, z czytelnymi tabelami, rysunkami oraz ciekawymi zdjęciami szczególnie SEM. W mojej opinii część zdjęć można byłoby pominąć bez szkody dla pracy w tym np. zdjęcia aparatu PDA czy schemat goniometru odpowiednio rycina 15 i 16 a w to miejsce byłoby zasadne i bardziej interesujące dla czytelnika bardziej szczegółowe opisanie zastosowanych warunków podczas prowadzonych procesów modyfikacji i analiz badawczych jakie zostały wykorzystane w pracy np. przygotowanie roztworu skrobi z określonym zastosowanym rodzajem mieszadeł i warunków mieszania w tym czasem i temperaturą. W pracy pojawiają się nieliczne błędy edytorskie (m.in. bardzo nietypowe umieszczenie numerów stron w lewym rogu kartki; błędne przypisanie w tekście odwołań kolejno do rycin 30-35, czy błędy edytorskie w spisie literatury). Pojawiają się także błędy interpunkcyjne oraz nieprecyzyjne lub czasami niewłaściwe i nieprecyzyjne określenia wynikające m.in. z bezpośredniego tłumaczenia pewnych sformułowań z języka angielskiego.

Wszystkie przytoczone powyżej uwagi wynikają z moich jako recenzenta wątpliwości oraz pytań do dyskusji w trakcie obrony pracy. Jednakże w tym miejscu chciałem podkreślić moją opinię na temat wysokiego poziomu poznawczego i merytorycznego pracy doktorskiej mgr inż. Tomasza Nowaka

Wyniki badań przeprowadzonych przez Doktoranta w ramach recenzowanej rozprawy zostały dotychczas częściowo opublikowane w czasopiśmie *Molecules* wydawnictwa MDPI:

- Nowak, T.; Mazela, B.; Olejnik, K.; Peplińska, B.; Perdoch, W. Starch-Silane Structure and Its Influence on the Hydrophobic Properties of Paper. *Molecules* 2022, 27, 3136. <https://doi.org/10.3390/molecules27103136>.

Na uwagę zasługuje fakt udziału w dwóch projektach i współfinansowanie wykonanych badań doktoranta przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju w ramach III edycji EEA oraz Grantów Norweskich program „Badania stosowane” w ramach Norweskiego Mechanizmu Finansowego 2014-2021/ POLNOR 2019 a także Programu Edukacyjnego Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego „Regionalna Inicjatywa Doskonałości” 2019-2022.

Zaproponowane w pracy sposoby modyfikacji skrobi wykorzystanej do modyfikacji powietrzni papieru wydaje się być bardzo interesujący i może stanowić ciekawą proekologiczną alternatywę dla obecnie stosowanych metod hydrofobizacji powierzchni papieru, które w wielu przypadkach niestety nie umożliwiają ponowny recykling takich modyfikowanych materiałów. Praca ta jest związana z dziedziną chemii i technologii chemicznej a konkretnie z poszukiwaniem nowych rozwiązań modyfikacji chemicznej w celu formowania produktów do potencjalnego zastosowań w przemyśle opakowaniowym co zostało wykazane w ramach przedstawionej do oceny pracy.

Otrzymane wyniki stymulują do dalszych badań związanych z poszukiwaniem alternatywnych układów i procesów modyfikacji naturalnych biopolimerów powłokotwórczych stosowanych w przemyśle papierniczym. Docelowo takie badania mogą pozwolić na lepsze zrozumienie zależności pomiędzy rodzajem zastosowanej substancji, mechanizmem procesu modyfikacji oraz ostatecznymi wynikami poprawy hydrofobowości materiałów celulozowych m.in. papieru i tektury. Praca ta bardzo dobrze wpisuje się w obecny trend poszukiwania nowych ekologicznych rozwiązań jakie przyczynią się do bardziej efektywnego wykorzystania materiałów celulozowych jako alternatyw dla tworzyw sztucznych m.in. stosowanych jako materiały opakowaniowe.

Po zapoznaniu się z przedstawioną do oceny pracą doktorską mgr. inż. Tomasza Nowaka stwierdzam, że spełnia ona wszelkie wymogi formalne stawiane tego typu opracowaniom zgodnie z art. 13 ust. 1 ustawy z dnia 14.03.2003 (Dz. U. Nr 65, poz. 595 z późniejszymi zm.) o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki. W związku z powyższym wnoszę do Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Leśne Uniwersytetu Przyrodniczego w Poznaniu o dopuszczenie Pana mgr. inż. Tomasza Nowaka do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

DYREKTOR
Centrum Bioinżynierii i Innowacyjnych
Materiałów Opakowaniowych
Prof. dr hab. inż. Artur Barłowski