

dr hab. inż. Stefan Jakucewicz em. prof. PW.
ul. Szaserów 44 m.4
04 – 306 Warszawa

Warszawa 04.04.2023 r.

RECENZJA

Rozprawy doktorskiej mgr. inż. Tomasza Nowaka pt.: **Hydrofobizacja wytworów papierniczych przy użyciu skrobi modyfikowanej alkoksylanami**

Promotor rozprawy: dr hab. inż. Konrad Olejnik, prof. PŁ

Promotor pomocniczy dr inż. Waldemar Perdoch

Podstawa opracowania recenzji: pismo dziekana Wydziału Leśnego i Technologii Drewna Uniwersytetu Przyrodniczego w Poznaniu prof. dr hab. Piotra Łakomy z dnia 06.03.2023 r.

Ocena merytoryczna pracy

Praca liczy 94 stronicę, 10 rozdziałów łącznie z bibliografią i streszczeniami. Ogółem zamieszczono 68 rysunków i 4 tabele. Bibliografia liczy ogółem 87 pozycji. **Ogólnie oceniam merytoryczny i formalny poziom pracy jako dość dobry.**

Rozprawa doktorska poświęcona jest badaniom hydrofobizacji wytworów papierowych przeznaczonych do produkcji szeroko pojętych opakowań. Proces nadawania papierom właściwości hydrofobowych realizowany był przez nanoszenie na powierzchnię materiałów papierowych (w warunkach laboratoryjnych) powłoki skrobiowej modyfikowanej alkoksylanami. Papier jako materiał kapilarno – porowaty powstały przez spłśnianie włókien celulozowych intensywnie chłonie wodę tak z fazy ciekłej jak i gazowej. W wielu przypadkach nie jest to korzystne. Brak właściwej hydrofobowej bariery najczęściej wpływa **negatywnie** na właściwości transportowe i ochronne opakowań. Bariera hydrofobowa może być wykonana na kilka sposobów poprzez:

- powlekanie środkami hydrofowymi np. na bazie modyfikowanej skrobi,
- dodatek do masy lub/i powierzchniowe nasycanie (powlekanie) środkami zaklejającymi,
- powlekanie lub laminowanie tworzywami sztucznymi itp.

Dyrektywy Unii Europejskiej ukierunkowane są na eliminację tworzyw sztucznych głównie z produktów jednorazowych tj. talerzy (z tworzywa lub z tektury powlekanej tworzywami), słomek do picia (tworzywa), opakowania typu „on the go” (tworzywa lub laminowane tworzywami tektury). Powyższe produkty mają być papierowe. W związku z tym należy opracować substancje hydrofobujące wytwory papierowe. Nad tym zagadaniem od kilku lat pracują czołowe koncerny skandynawskie produkujące głównie tektury przeznaczone do pakowania środków spożywczych. Wyniki tych prac są wdrażane od razu do produkcji niestety

efekty są zazwyczaj mierne i co roku mamy nowe nie polimerowe powłoki hydrofobowe. Niestety przysłowiowa słomka papierowa do picia napojów nie zdaje egzaminu.

Biorąc powyższe pod uwagę należy stwierdzić, że temat rozprawy doktorskiej mgra inż. Tomasza Nowaka oraz prowadzone w niej badania są jak najbardziej aktualne i potrzebne. Należy podkreślić, że poruszana w dysertacji tematyka ma duże znaczenie gospodarcze oraz ekonomiczne. Doktorant starał się połączyć elementy poznawcze z użytkowymi. Badania prowadzone przez Doktoranta były współfinansowane przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju, III edycję EEA oraz Granty Norweskie (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, Projekt nr. 005/RID/2018/19).

Rozdział 3. Analiza literatury - przeprowadzona przez Doktoranta jest bardzo wyczerpująca, oparta głównie o nowe pozycje. Cytowane w niej pozycje szczególnie dotyczące pomiarów kąta zwilżania są nowe, zjawiska te zaczęto badać w latach pięćdziesiątych ubiegłego wieku. W związku z tym umknęły Doktorantowi pewne dane, o których będzie mowa w Uwagach krytycznych. Poza tym bez zastrzeżeń.

Rozdział 4. Cel i zakres pracy. Celem pracy było opracowanie modelowych preparatów skrobiowych zwiększających właściwości hydrofobowe wyrobów papierowych przy jednoczesnym poprawie ich właściwości wytrzymałościowych. Celem poznawczym pracy było określenie zjawisk występujących pomiędzy skrobią a silanami. Celem użytkowym było zwiększenie właściwości hydrofobowych wytworów papierowych za pomocą skrobi modyfikowanej związkami krzemooorganicznymi. Zakres pracy – według deklaracji Doktoranta obejmował wykonanie modelowych materiałów papierowych z naniesionymi powłokami na bazie skrobi i związków krzemooorganicznych wraz z analizą fizykochemiczną zjawisk zachodzących pomiędzy wybranymi alkoksylanami i skrobią oraz badanie właściwości użytkowych wytworów papierniczych powleczonych skrobią modyfikowaną alkoksylanami.

Rozdział 5. Część eksperymentalna. W rozdziale tym scharakteryzowano materiał badawczy i metody badań. Materiał badawczy papierowy został bardzo mało precyzyjnie scharakteryzowany – vide Uwagi krytyczne. Metoda Cobb₆₀ niewłaściwa do badanego materiału papierowego – vide Uwagi krytyczne. Pozostałe metody i charakterystyki bez zastrzeżeń.

Rozdział 6. Wyniki i ich omówienie. Bez zastrzeżeń z wyjątkiem interpretacji chłonności podłoża metodą Cobb₆₀ i zakresów kąta zwilżania.

Rozdział 7. Wnioski. Poprawne poza częścią wniosku dotyczącą metody Cobb₆₀.

Stwierdzam, że doktorant wykonał przedstawione w rozprawie badania zgodnie z przedstawionym celem i zakresem. Dużym osiągnięciem doktoranta jest interpretacja wykonanych w pracy licznych zdjęć mikroskopowych Cyro-SEM.

Wkład własny Doktoranta i elementy nowości

Przedstawiona do recenzji rozprawa zawiera oryginalne i nowe elementy związane z opracowaniem modelowych preparatów skrobiowych zwiększających właściwości hydrofobowe wyrobów papierowych z jednoczesnym zwiększeniem ich właściwości wytrzymałościowych. Nowością było określenie zjawisk występujących pomiędzy skrobią a silanami. W tym celu w warunkach laboratoryjnych wykonano modelowe wytwory papierowe z

naniesionymi powłokami na bazie skrobi i związków krzemoorganicznych, dla których przeprowadzono analizę fizykochemicznych zjawisk zachodzących pomiędzy wybranymi alkoksylanami a skrobią oraz przeprowadzono dla nich badania właściwości sorpcyjnych i wytrzymałościowych.

Z zakresu tematyki rozprawy doktorant ma stosunkowo niewielki pisany dorobek naukowy, na który składa się jeden artykuł naukowy i trzy artykuły techniczne w niepunktowanych czasopismach, natomiast posiada dość obszerny dorobek użytkowy (patenty, zgłoszenia patentowe, wzory zastrzeżone) w sumie 12 pozycji. Poza tym współautorstwo artykułu z zakresu drukowania fleksograficznego tektury falistej oraz wystąpienie na z tą samą pracą na międzynarodowej konferencji w Polsce.

Do najważniejszych osiągnięć Doktoranta w zakresie tematyki pracy doktorskiej należy zaliczyć poniższe publikacje oraz podany dorobek użytkowy:

1. **Nowak T.**, Modzelewska I., (2014): "Effect of pressure of photopolymer plate to the ground on the compression resistance of transport containers made from tri-layer corrugated board during inline flexographic printing.", Annals of Warsaw University of Life Sciences (Ann. WULS-SGGW, Forestry and Wood Technology.

2. **Nowak T.**, (2014): "Frontem do Klienta.", Packaging Polska 06-07/14 22-23

3. **Nowak T.**, (2015): "Poranna rosa - opakowania odporne na wilgoć", Packaging Polska 03/15 52-53

4. **Nowak T.**, (2015): "Świadome projektowanie – Opakowania SRP z tektury falistej", Packaging Polska 06-07/15 26-27.

Patenty, zgłoszenia patentowe, wzory zastrzeżone - przedmioty ochrony własności przemysłowej:

03-01-2011. Opakowanie zbiorcze do transportu i ekspozycji towarów, znajdujących się w opakowaniach indywidualnych, numer 118315, numer prawa wyłącznego 65832.

28.03.2011. Zamek zabezpieczający opakowanie przed nieuprawnionym otwarciem, zwłaszcza opakowanie kartonowe, numer 118520, numer prawa wyłącznego, 65728.

18.06. 2011. Cardboard packaging 001879966-0001 OHIM.

12.09.2011. Opakowanie, numer 118834.

12.09.2011. Wspornik palety z tektury wielowarstwowej, numer 118835, numer prawa wyłącznego, 65944.

07.11.2011. Packaging 001943697-0001 OHIM

19.11.2012. Opakowanie do transportu i ekspozycji towarów, numer, numer prawa wyłącznego 66938.

27.08.2012. Wykrój opakowania do transportu i ekspozycji towarów, numer 119777, numer prawa wyłącznego 67084.

21.11.2020. P.436035 Patent na Wynalazek "Koło bigujące,,.

19.07.2019. P.430661 Patent na wynalazek "Środek do konserwacji drewnianych obiektów zabytkowych i sposób jego wytwarzania

30.12.2019. EP 19219977 zgłoszenie patentowe pt." A preservative for wooden historical objects and a method of its production".

Uwagi krytyczne

Pracę cechuje średni poziom merytoryczny. Nie jest ona obszerna, mimo to Doktorant nie ustrzegł się jednak pewnych błędów i niedociągnięć:

1. W całej pracy jest nieprawidłowo używane słowo druk, podczas gdy powinno być stosowane słowo drukowanie jako czynność, a nie druk jako odbitka. W wielu miejscach pracy są nieeleganckie zapisy indeksów dolnych i górnych: np. gm2 zamiast g/m² oraz Cobb 60 zamiast Cobb₆₀. Także w całej pracy wymiennie używane są nazwy wytwory papiernicze i papierowe – obecnie poprawniej jest „wytwory papierowe”.

2. Na stronie w Tabeli 1, w czwartym wierszu pierwszej kolumny jest temperatura „klekowania” zamiast kleikowania

3. Na stronie 21 scharakteryzowano dość pobieżnie badane wytwory papierowe. W moim odczuciu brak bliższej charakterystyki bibuły Whatmana tj. składu włóknistego i fotografii po wybarwieniu. Mimo, że nie określa się składu jakościowego wytworów makulaturowych to bardzo pomocne były fotografie wybarwione tych mas makulaturowych, oczywiście pomocny byłby schemat Kraflinera i fotografie wybarwień jego warstw.

4. Na stronie 22 w tabeli 2 przedstawiono chłonność powierzchniową Cobb₆₀ w „g” a powinno być w g/m². Uzyskane wartości, które dla dwóch pierwszych papierów są wyższe od ich gramatur, a w przypadku trzeciego papieru stanowią 70% gramatury - są błędne – wytwór pływa w wodzie. Tylko wynik dla 4 wytworu papierowego jest do przyjęcia. Metoda Cobb₆₀ jest metodą dość subtelną, jeżeli woda przesiąka na drugą stronę badanego wytworu papierowego to wynik jest niemiarodajny, czyli w takim przypadku ta metoda nie nadaje się do użycia. Wg mnie tak było w przypadku trzech pierwszych wyrobów papierowych, może i dla czwartego papieru też. Rozumiem kłopot z metodą oznaczania chłonności powierzchniowej. Osobiście w takim przypadku spróbowałbym metody Klemma - Winklera tj. określającej chłonność liniową lub pokusił się o opracowanie swojej własnej autorskiej metody dla tych konkretnych badanych papierów, opartej o czas przesiąkania zabarwionej kropli wody.

5. Na stronach 58 – 60. Biorąc pod uwagę to, co napisano powyżej przedstawiono moim zdaniem błędną interpretację wyników chłonności powierzchniowej dla metody Cobb₆₀.

6. Na stronie 61 przedstawiono błędną interpretację zakresów zwilżania w zależności od kątów zwilżania. Zagadnieniami zwilżania w papiernictwie i poligrafii zajmowano się na przełomie lat pięćdziesiątych i sześćdziesiątych ubiegłego roku. Było kilka bardzo silnych (znanych) ośrodków zajmujących się tym zagadnieniem w USA, Wielkiej Brytanii. RFN, NRD i ZSRR. Poniżej podaję dane zaczerpnięte z monografii Kozarowickij L. A.: Bumaga i kraska w procesie pieczętania, Kniha, Moskwa 1965, s. 24. Wersja pierwotna była amerykańska, ale nie znalazłem oryginału.

W literaturze spotyka się klasyfikację wyrobów papierowych przeznaczonych do drukowania ze względu na ich zwilżalność, zależnie od wartości kąta θ , na:

$0^\circ < \theta \leq 15^\circ$ maksymalnie hydrofilowe,

$15^\circ < \theta \leq 60^\circ$ hydrofilowe,

$60^\circ < \theta \leq 80^\circ$ o właściwościach pośrednich,

$80^\circ < \theta \leq 140^\circ$ hydrofobowe,

$\theta > 140^\circ$ maksymalnie hydrofobowe.

Wniosek końcowy

Przedłożona do recenzji rozprawa doktorska mgr. inż. Tomasz Nowaka pt. „Hydrofobizacja wytworów papierniczych przy użyciu skrobi modyfikowanej alkoksylanami” stanowi oryginalne, samodzielne rozwiązanie problemu naukowego, w tym wykazuje także umiejętność Doktoranta do prowadzenia samodzielnie badań naukowych i spełnia warunki stawiane pracom doktorskim w myśl ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym.

Podsumowując, uważam, że praca Pana mgr. inż. Tomasza Nowaka spełnia wszystkie wymogi formalne stawiane rozprawom na stopień naukowy doktora, zgodnie z przepisami o stopniach i tytułach naukowych zawarte w art. 13 Ustawy z dnia 14 marca 2003 roku (Dz. U. 2003, numer 65, poz. 595 z późn. zm.) i wnioskuję do Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Leśne w Poznaniu o dopuszczenie jej Autora do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



Stefan Jakucewicz