Dr hab. inż. Konrad Olejnik, prof. PŁ r.
Centrum Papiernictwa i Poligrafii
Politechnika Łódzka

Łódź, dn. 11.09.2022 r.

RECENZJA
pracy doktorskiej mgr Aleksandry Kwiatkowskiej pt.
Wykorzystanie nanocząstek związków magnezu oraz preparatów celulozy modyfikowanej i glutynowego do odkwaszania i wzmacniania papieru

1. Podstawa oceny

Recenzję wykonano na wniosek Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Leśne Uniwersytetu Przyrodniczego w Poznaniu z dn. 24 maja 2022 r.

2. Przedmiot oceny

Przedmiotem oceny jest rozprawa doktorska o wyżej wymienionym tytule zawierająca łącznie 132 strony, w tym 63 fotografie, 14 rycin i 27 tabel. Po tekście zamieszczony jest spis literatury (102 pozycje) i zestawienie wykorzystanych w pracy badawczej norm (13 pozycji). Praca podzielona jest na 9 rozdziałów głównych. Część teoretyczna (Przegląd literatury) obejmuje 24 strony zaś Część eksperymentalna – 90 stron.

3. Ocena pracy

Przedstawiona do recenzji praca doktorska miała na celu zweryfikowanie hipotezy badawczej, która zakładała, że zastosowanie związku odkwaszającego w postaci nanocząstek może ułatwić jego lepsze wniknięcie w strukturę papieru, dzięki czemu proces odkwaszania będzie bardziej efektywny. W pracy zdecydowano się na zastosowanie związków magnezu (MgO). Ponadto zakres badań obejmował także ocenę możliwości jednoczesnego wzmocnienia struktury odkwaszanego papieru. Realizowano to poprzez połączenie nanocząstek MgO z takimi substancjami jak: preparat glutynowy, wodno-alkoholowy roztwór żelatyny oraz preparaty modyfikowanej celulozy (hydroksy-propyloceluloza, metylo-hydroksy-etyloceluloza, metyloceluloza, celuloza krystaliczna i nanoceluloza bakteryjna).

Tematyka pracy dotycząca poprawy trwałości papieru jest zasadna. Dotyczy bowiem obszaru, który z roku na rok nabiera coraz większego znaczenia – m.in. ze względu na rosnącą świadomość związaną z potrzebą, a wręcz i koniecznością przechowywania oraz ratowania

informacji wytworzonych na przestrzeni wieków przez cywilizację człowieka. Temat pracy ma tym większe znaczenie, zarówno naukowe jak i społeczne, ponieważ wciąż nie udało opracować się metody odkwaszania papieru, która byłaby zupełnie pozbawiona wad. Z tego powodu zagadnienie to znajduje się w kręgu zainteresowania wielu naukowców i ośrodków badawczych. Warto podkreślić, że badania tego typu są ukierunkowane na potencjalne zastosowanie aplikacyjne co także podnosi ich ogólne znaczenie.

Na początkowych stronach rozdziału zatytułowanego „Wprowadzenie" Autorka omówiła krótko historię powstania papieru oraz jego znaczenie w życiu człowieka. Podkreśliła problematykę trwałości papieru jako nośnika informacji a także wymieniła główne czynniki wpływające negatywnie na tę właściwość. Warto podkreślić, że całe „Wprowadzenie" jest napisane zwięźle i w sposób konkretny przedstawia istotę zagadnień związanych z tematyką pracy. Pomimo tego można mieć do tego rozdziału pewne uwagi. Zamieszczone na stronie 7 zdanie: „*Starzenie papieru jest procesem naturalnym, obejmującym zmiany jego właściwości fizycznych, chemicznych i mechanicznych*" nie jest fortunne. Właściwości mechaniczne należą do właściwości fizycznych, zatem dlaczego zostały dodatkowo uwypuklone? Większym mankamentem jest dwukrotne podanie błędnego wzoru siarczanu glinu (stron 8 i 10). Tylko z tego powodu w pracy powinna znaleźć się stosowna errata.

W kolejnym podrozdziale 1.1. pt. „Kwaśny papier" zostały omówione zwięźle ale stosunkowo wyczerpująco czynniki, które powodują, że odczyn papieru może mieć pH poniżej 7 a także konsekwencje tego faktu dla trwałości papieru. Wymieniono również negatywne skutki działania niektórych rodzajów atramentów w odniesieniu do trwałości papieru. W moim odczuciu zabrakło tutaj komentarza odnośnie samego sformułowania „*kwaśny papier*", które w istocie jest swego rodzaju żargonem. Pomimo tego, iż sformułowanie to jest powszechnie stosowane, w opracowaniu naukowym powinno się wspomnieć, iż prawidłowo (choć byłoby to mniej wygodne) powinno się mówić „papier wytworzony w środowisku kwasowym" lub „papier o pH poniżej 7".

Rozdział 1.2 nosi tytuł „Odkwaszanie papieru" i zawiera informacje dotyczące metod pozwalających na podwyższenie pH omawianego materiału, ograniczenie występujących w nim procesów degradacji i tym samym zwiększenie jego trwałości. Na stronie 16 wymieniono różne metody odkwaszania oraz wyszczególniono ich ograniczenia i wady. W mojej opinii brakuje wzmianki o trzech, równie ważnych metodach jakimi są DEZ (Akzo), FMC (Lithco) oraz BPA. Szkoda także, że Autorka nie sporządziła tabelarycznego zestawienia omawianych w pracy metod wraz z syntetycznymi uwagami odnośnie ich zalet i wad. Z pewnością

ułatwiłoby to czytelnikowi szybkie zapoznanie się z tymi technikami i uczyniło pracę bardziej przejrzystą.

Podrozdział 1.3 dotyczy metod wzmacniania papieru. Już pierwsze zdanie tego podrozdziału: „*Kwaśne papiery charakteryzują się obniżonymi właściwościami wytrzymałościowymi*" jest nieścisłe. Zaraz po wyprodukowaniu, wiele wytworów papierowych wytworzonych w środowisku kwasowym może charakteryzować się bardzo wysokimi właściwościami wytrzymałościowymi. Prawidłowo powinno się napisać, że właściwości wytrzymałościowe tzw. „papierów kwaśnych" obniżają się w czasie na skutek występującej w nich kwasowej degradacji hydrolitycznej. Ogólnie jednak, podrozdział ten jest ciekawy. Zawiera on szereg informacji dotyczących różnych metod poprawy właściwości wytrzymałościowych papieru wraz z omówieniem najważniejszych substancji stosowanych do tego celu.

Część teoretyczna pracy („Wprowadzenie") kończy się na stronie 24. Jest ona stosunkowo nieduża objętościowo, ale zawiera wszystkie niezbędne informacje i w mojej ocenie jest to jej bardzo duża zaleta, która świadczy o sprawności naukowej i pisarskiej Autorki. Na tej samej stronie zaczyna się rozdział 2 pt. „Hipoteza badawcza, cel i zakres pracy". Jest to w istocie wstęp do części badawczej. Cel, zakres pracy oraz hipoteza badawcza zostały sformułowane właściwie. W rozdziale 3 przedstawiono materiały wykorzystane w badaniach, metodykę eksperymentalną oraz stosowaną aparaturę badawczą. Przy charakteryzowaniu użytych papierów pominięto jednostkę gramatury, co nie powinno mieć miejsca pomimo, iż w większości przypadków jest ona znana (g/m^2). To co jest najbardziej dyskusyjną częścią metodyki, to dwie metody nanoszenia substancji na powierzchnię papieru: przy pomocy pędzla oraz spray'u. Przedstawiony sposób weryfikacji powtarzalności metody z użyciem pędzla budzi wiele wątpliwości: nie jest np. jasne, kiedy było wykonywane drugie ważenie powlekanej próbki – po 10 dniach (czyli po wyschnięciu powłoki), czy zaraz po jej naniesieniu. Podobne uwagi można sformułować odnośnie nanoszenia powłoki w postaci spray'u. Ponadto w pracy nie znalazłem nigdzie informacji o rodzaju czy budowie samego urządzenia natryskowego. Warunki suszenia próbek także nie zostały precyzyjnie zdefiniowane (np. na str. 32 podano, iż schnięcie próbek odbywało się na szalkach Petriego ale brakuje temperatury i wilgotności, w jakich prowadzono suszenie). Na stronie 34 brakuje informacji o modelu wirówki, której użyto w doświadczeniach. Na stronie 35 omówiono metodykę nanoszenia stosowanych preparatów na potrzeby badań właściwości wytrzymałościowych papieru. Ponownie nasuwa się pytanie dlaczego, w celu sprawdzenia ilości naniesionego preparatu, próbkę ważono ponownie dopiero po 10 dniach po naniesieniu preparatu a nie zaraz po jego naniesieniu? Zastosowana metoda

byłaby właściwa tylko wówczas, kiedy dodatkowo, za każdym razem oznaczana byłaby także wilgotność początkowa i końcowa próbki. Na stronie 40, przy omawianiu metody dublażu, pojawia się sformułowanie, że „*wybrany preparat nanoszono dobrze nasączonym pędzlem*". Nasuwa się pytanie, co to oznacza – szczególnie z punktu widzenia opisu metodyki naukowej, która powinna być precyzyjna i łatwo odtwarzalna?

Strona 44 zawiera opis metody starzeniowej oraz metodyki badań właściwości wytrzymałościowych papieru. Brakuje dokładnego opisu urządzenia (lampy) UV. Aby eksperyment mógł być odtworzony konieczna jest także znajomość skuteczności świetlnej lub przynajmniej mocy tej lampy oraz pola oświetlanej powierzchni.

Usterki występują także przy opisie badań właściwości papieru. Norma dotycząca warunków klimatyzowania jest zapisana nieprawidłowo – brakuje dwukropka, który rozdziela numer samej normy i rok jej wprowadzenia. Przy normie opisującej pomiar oporu przedarcia brakuje liter „PN" wskazujących, że jest to polska norma adoptująca europejską normę ISO. W dodatku jest to norma starsza, z 2002 roku, która obecnie jest zastąpiona normą PN-EN ISO 1974:2012.

Podana definicja pomiaru przepuklenia papieru jest nieprecyzyjna. Jeżeli Autorka powołuje się na konkretną normę, lepiej w ogóle takiej definicji nie przytaczać. W pracy gdzie pojawiają się błędy stylistyczne, kolokwializmy. W opisie badań wytrzymałościowych znalazło się np. sformułowanie brzmiące *…na tych samych próbkach wykonane były oznaczenia…*". Fragment ten powinien raczej brzmieć „*…dla tych samych próbek wykonano oznaczenia…*". Na szczęście błędów tych nie jest dużo. Jednak właściwości chłonne papieru badane były przy zastosowaniu metody Cobb (a nie Cobba – metodę tę opracowała kobieta o nazwisku Cobb). Zaś właściwości optyczne próbek papieru prowadzono „*przy użyciu spektrofotometru*" lub „*wykorzystując spektrofotometr*" a nie „*w spektrofotometrze*" (strona 45).

Rozdział 4 pracy pt. „Wyniki badań i ich mówienie" zaczyna się na stronie 46. Już na kolejnej stronie można napotkać zdanie brzmiące „*Historyczne papiery zazwyczaj są też przeklejone…*". Pytanie: Z jakiego miejsca i gdzie zostały „*przeklejone*"? Można oczywiście się domyślać, że Autorce chodziło o wysoki stopień zaklejenia tych papierów. Słowo „*przeklejenie*" jest kolejnym żargonem, którego należałoby unikać w publikacji naukowej. Samo stwierdzenie jest także bardzo nieprecyzyjne (można by zadać tutaj kolejne pytanie, jak zmierzyć różnicę między „przeklejeniem" i „niedoklejeniem" papieru). Brakuje też jakiegokolwiek odnośnika literaturowego, który potwierdziłby tę informację.

Na stronie 47 omówiono również wpływ obróbki ultradźwiękowej dyspersji na efektywność odkwaszania. Brakuje informacji o modelu użytego urządzenia, a powinien on być opisany wcześniej, w metodyce badawczej.

Praca zawiera dużo wyników, które uzyskano wykorzystując różnorodne techniki badawcze. Jest to jej mocna strona. Zdarza się jednak, że można znaleźć w niej pewne sprzeczności. Przykładowo, na stronie 67 zawarto informację z literatury, iż przeciętny rozmiar średnic porów w papierze waha się od 400 do 800 nm, podczas gdy na zdjęciu widniejącym na tej samej stronie wyraźnie widać, że pory te mogą osiągać rozmiary nawet kilku μm. Generalizowanie wielkości porów w strukturze papieru jest trudne, ponieważ struktura ta może wykazywać bardzo duże zróżnicowanie w zależności od składu masy papierniczej, stopnia zmielenia masy włóknistej oraz technologii produkcji. Wątpliwość budzą też sformułowania odnoszące się do zmian właściwości wytrzymałościowych papieru pod wpływem różnych metod odkwaszania. Operacja technologiczna, podczas której papier jest zanurzany w cieczy (w szczególności polarnej) z pewnością nie jest obojętna dla tego materiału i raczej wpływ ten nie jest pozytywny. Nasuwa się pytanie, czy badane właściwości papieru obniżyły się pod wpływem samego procesu zakwaszania, czy pod wpływem nowych związków chemicznych wprowadzonych do jego struktury?

Wyniki doświadczalne są prezentowane w pracy praktycznie wyłącznie w postaci tabel. Takie podejście zmniejszyło jej czytelność. Często czytelnikowi brakuje wykresów, które pozwalają na lepszą i szybszą analizę danych. Mimo użycia do badań papierów przemysłowych, nie badano ich właściwości w obu kierunkach, co w takich przypadkach jest przyjętą regułą. Wyniki badań w kierunku MD i CD mogłyby również rzucić dodatkowe światło na zmiany zachodzące w strukturze tych papierów. Na stronie 91 przedstawiono modele matematyczne pozwalające na oszacowanie wpływu nanoszonych preparatów na właściwości papieru. Brak współczynników korelacji nie pozwala na oszacowanie ich dokładności i tym samym wartości naukowej.

Wątpliwości mogą budzić niektóre wyniki przedstawione w pracy. Przykładowo, na stronie 98, w Tabeli 21 podano wartość liczby podwójnych zgięć równą 7,1±14,76. Czy to oznacza, że część wyników osiągała wartości ujemne? Fizycznie nie jest to możliwe. Podobnie wątpliwy jest wynik w tej samej tabeli, znajdujący się obok: 15,4±15,35. Na stronach 100 i 101 przedstawiono wyniki badań wsiąkliwości powierzchniowej (metoda Cobb), ale nie podano wartości błędu pomiarowego.

Praca kończy się szesnastoma wnioskami, które wynikają z przedstawionego materiału doświadczalnego.

4. Pytania szczegółowe

Podczas czytania pracy pojawiło się kilka pytań, które wymagają szczególnego wyjaśnienia ze strony Autorki:

a) Proszę o sprecyzowanie metodyki nanoszenia powłok za pomocą pędzla i spray'u oraz określania ilości naniesionej powłoki. Jak dokładnie odbywała się procedura suszenia próbek, jaka była temperatura i wilgotność otoczenia, jeżeli suszenie było realizowane w temperaturze otoczenia. Czy oznaczano wilgotność badanych próbek i uwzględniano ją do obliczania masy powłoki. W którym momencie ważono próbki z powłoką – zaraz po jej naniesieniu, czy dopiero po wysuszeniu. Ponadto prosiłbym o doprecyzowanie budowy urządzenia rozpylającego spray – jakie to było urządzenie i jaki rodzaj dyszy posiadało.

b) Zważywszy na fakt, iż stosowano również kąpiele odkwaszające, proszę o skomentowanie, w jakim stopniu sama operacja zanurzania papieru w kąpieli mogła wpływać na jego właściwości, a w jakim stopniu wpływ miało pojawienie się nowych związków chemicznych wprowadzanych do jego struktury poprzez tę kąpiel.

c) Proszę o podanie współczynników korelacji opracowanych modeli matematycznych i skomentowanie uzyskanej dokładności w aspekcie ich przydatności naukowej.

d) Powszechnie uznaną metodą porównawczą oceny właściwości mechanicznych papieru jest przedstawienie wykresu samozerwalności w funkcji oporu przedarcia, ponieważ często się zdarza, że poprawa jednego z tych parametrów negatywnie wpływa na ten drugi. Oczywiście najkorzystniejsza sytuacja występuje wówczas, kiedy oba parametry mają wysokie wartości. Proszę o wykonanie takiego wykresu dla badanych preparatów wzmacniających i skomentowanie go w aspekcie skuteczności tych preparatów.

5. Podsumowanie

Przedstawiona praca doktorska pt. „*Wykorzystanie nanocząstek związków magnezu oraz preparatów celulozy modyfikowanej i glutynowego do odkwaszania i wzmacniania papieru*" dotyczy ciekawych i ważnych obecnie zagadnień naukowych. W pracy przedstawiono wyniki, które mogą być interesujące zarówno dla naukowców prowadzących badania w tym zakresie jak i praktyków - np. konserwatorów, którzy na co dzień stosują techniki renowacji i poprawy trwałości materiałów papierowych. W pracy występują pewne usterki, ale nie obniżają one w sposób istotny jej wartości. Trzeba też podkreślić, że praca jest napisana w sposób przejrzysty i konkretny, posiada też schludną szatę graficzną, zdecydowanie zawiera elementy nowości i może stanowić przydatny materiał źródłowy do dalszych badań. Dlatego też wyrażam pogląd,

że oceniana rozprawa, pomimo pewnych krytycznych uwag, spełnia wymagania zawarte w Ustawie z dnia 14 marca 2003 roku o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65, poz. 595 z późn. zm.) i wnoszę o dopuszczenie mgr Aleksandry Kwiatkowskiej do publicznej obrony tej pracy.

Dr hab. inż. Konrad Olejnik, prof. PŁ