dr hab. inż. Andrzej Fojutowski Poznań, dn. 01.12.2021 r.

**RECENZJA**
rozprawy doktorskiej mgr inż. Eweliny Depczyńskiej
p.t. „**Modyfikacja oleju lnianego za pomocą VTMOS w preparatyce środków ochrony drewna**",
wykonanej
na Wydziale Leśnym i Technologii Drewna Uniwersytetu Przyrodniczego w Poznaniu pod kierunkiem prof. dr hab. inż. Bartłomieja Mazeli oraz promotora pomocniczego dra inż. Waldemara Perdocha

Podstawę przygotowania recenzji stanowi pismo prof. dra hab. Piotra Łakomego Dziekana Wydziału Leśnego i Technologii Drewna Uniwersytetu Przyrodniczego w Poznaniu z dnia 1 października 2021 roku (WTD – 4000-1/2019) informujące o powołaniu mnie przez Radę Naukową Dyscypliny Nauki Leśne tego Uniwersytetu na recenzenta w przewodzie doktorskim mgr inż. Eweliny Depczyńskiej.

**I. Analiza i ocena ogólna**

Rozprawa zawiera: nienumerowaną stronę tytułową, 95 ponumerowanych stron formatu A4, w tym: strony 1 i 2 zawierające spis treści, strony 75 – 91 zawierające załączniki (widma $^{1}H$ NMR, widma $^{1}C$ NMR, absorpcja pary wodnej, zdjęcia eksponowanego drewna), strony 92 - 93 ze streszczeniem w jęz. polskim, strony 94-95 ze streszczeniem w jęz. angielskim, oraz kolejną nienumerowaną stronę zawierającą: „Oświadczenie autora pracy doktorskiej o jej oryginalności, samodzielności jej przygotowania i o nienaruszeniu praw autorskich". W treści 30 rycin, 18 tabel, 50 pozycji literatury.

**1 Wprowadzenie – 2 strony,** przedstawia zwięźle podstawowe przesłanki wskazujące na celowość zajęcia się podjętym zagadnieniem, wynikającą z ograniczonej trwałości drewna, dążenia do poprawy bilansu emisji dwutlenku węgla przy stosowaniu drewna przez zaproponowanie nowych, efektywniejszych rozwiązań skutkujących przedłużeniem okresu użytkowania drewna. Podkreślono proekologiczne aspekty związane z możliwością wykorzystania drewna i dalszej poprawy bilansu dwutlenku węgla związanego ze stosowaniem drewna poprzez zwiększenie jego trwałości.
**UWAGI:** *Zainteresowanie substancjami naturalnymi do ochrony drewna sięga wielu lat wstecz, stąd cytowanie warto byłoby wzbogacić o pozycje wcześniejsze, niż podana w pracy.*

**2 Przegląd literatury - 15 stron,** został przedstawiony w odniesieniu ograniczonym do rodzaju preparatów planowanych w badaniach, wnikliwie i szczegółowo prezentując aktualny stan wiedzy i poglądy dotyczące otrzymywania i właściwości środków ochrony drewna na bazie modyfikowanych olejów, środków o zastosowaniu powierzchniowym. Zasygnalizowano i omówiono zalety i wady różnych olejów naturalnych, ich właściwości, stosowane metody poprawy cech użytkowych w aspekcie wykorzystywania do ochrony drewna. Główną uwagę, zgodnie z tematyką pracy poświęcono różnym sposobom wykorzystania związków krzemoorganicznych (silanów, siloksanów, polikarboksysilanów itd.) do polepszenia właściwości substancji pochodzenia naturalnego o potencjalnej przydatności do ochrony drewna. Przegląd literatury znacząco poszerza wstęp orientując wyjaśnienia na zagadnienia związane z planowanymi działaniami własnymi. Warto podkreślić dokonanie w tym rozdziale przeglądu odnośnych rozwiązań patentowych.

Rozdział ten potwierdza dobre rozeznanie Autorki w szczegółowym zagadnieniu badań dotyczących zwłaszcza dążeń do wykorzystania olejów w ochronie drewna.
**UWAGI:**
- *Rozdział ten zyskałby na wprowadzeniu krótkiego zarysowania całokształtu środków ochrony drewna, przedstawienia ich podziału, rodzajów, norm, a więc umiejscowienia zagadnienia przedmiotowej rozprawy w szerszej perspektywie.*
- *W Tabeli 1 przedstawiono „przykładowy modelowy skład receptury konwencjonalnych środków ochrony drewna....", ale jest to model ograniczony do określonego rodzaju tych środków, nie obejmujący np. szerokiej gamy środków solnych z biocydami nieorganicznymi.*
- *Niektóre określenia stosowane w rozprawie jak np. „konserwanty do drewna", nie mają odniesienia do terminologii znormalizowanej.*

- *str. 6, Tabela 1, zamieszczono dwie identyczne nazwy kolumn (% wagowy), niejasne są powody różnic danych w tych kolumnach i o czym te różnice mają świadczyć;*
- *Autorka używa niemal równocześnie określeń zgnilizna brunatna, zgnilizna biała oraz rozkład brunatny i rozkład biały (str. 10), przy czym w normach dotyczących badania grzybobójczych właściwości środków ochrony drewna stosowane są określenia rozkład brunatny i rozkład biały, a w aspekcie wykonywanej pracy, właściwsze wydaje się utrzymanie tych określeń m.in. dla zachowania w ramach pracy jednolitej terminologii, chociaż jak wiadomo określenia zgnilizna są stosowane normatywnie w odniesieniu do zmian powodowanych przez grzyby w drewnie okrągłym.*

**3 Cel i zakres badań - 1 strona,** został przedstawiony bardzo krótko. Autorka wydzieliła naukowy cel podjętych badań odnoszący się do tematu rozprawy, a obejmujący wytworzenie nowego polimeru z analizą przebiegu reakcji oraz cel utylitarny sprowadzony do zbadania właściwości fizycznych i chemicznych zmodyfikowanego oleju i właściwości użytkowych impregnowanego nim drewna. Wymieniono także etapy pracy.
**UWAGI:** *W etapach pracy nie zasygnalizowano rodzajów działań zmierzających do analizy przebiegu reakcji, a także badań właściwości fizycznych i chemicznych zmodyfikowanego oleju oraz badań właściwości użytkowych impregnowanego drewna.*

**4 Materiały i metody - 11 stron,** zawiera 7 podrozdziałów:

4.1 Materiały

Wymieniono dobrane do badań dwa oleje: lniany i sojowy oraz winylotrimetoksysilan (VTMOS) do modyfikacji oleju lnianego, a także zastosowany katalizator 2,5-Bis(tert-butylperoxy)-2,5-dimethylhexane (zapis jak w recenzowanym dokumencie), podając źródło ich otrzymania i uzasadniając zwięźle ich wybór, w oparciu o wskazania literaturowe. Wskazano, że badania aplikacyjne przeprowadzono na drewnie bielu sosny zwyczajnej, nie zaznaczając strefy drewna w późniejszych opisach.
**UWAGI:** *Brak charakterystyki zastosowanego drewna bielu sosny (np. słoje roczne/cm, gęstość).*

4.2 Silanizacja oleju lnianego i sojowego

Przedstawiono opis metody, rodzaj i producenta urządzenia w którym prowadzono reakcję, zasadnicze parametry wykonywania procesu silanizacji, zestawiając warianty wykonanych procesów w Tabeli 3.
**UWAGI:**
- *Nie podano czy poszczególne reakcje powtarzano i produkty łączono do dalszych prac, czy były wykonywane jednokrotnie; nie wskazano, jakie ilości produktu otrzymywano w jednym procesie.*
- *Sposób podania danych w tabeli 3 budzi pewne wątpliwości: dla reakcji nr 1 i 2 oraz 6 i 7 w kolumnach tabeli wskazujących zawartość VTMOS podano, że związek ten nie był składnikiem reakcji (zerowy udział w reakcji), natomiast w kolumnach określających czas reakcji z VTMOS podano, że wynosił on 12 godz. Nie jest do końca jasne czy związek ten był składnikiem tych reakcji czy nie?*
- *W reakcji 5 niejasne jest wskazanie, że całkowity czas reakcji wynosił 1 godz. wobec jednoczesnego podania, że czas reakcji z VTMOS wynosił 12 godz.*

W kolejnych podrozdziałach dotyczących metod stosowanych w pracy przedstawiono ogólny zarys zastosowanych metod i urządzeń z przywołaniem, gdzie to właściwe odnośnych norm, celów wykonania oznaczeń, przygotowania próbek, wzorów obliczeń, niektórych szczegółów wykonawczych., opisując metody:

badania lepkości polimerów (4.3), spektrofotometrycznego oznaczania barwy (4.4), analizy chemicznej składu i struktury otrzymanych polimerów (4.5) w tym chromatografii gazowej z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym (FID) (4.5.1) i żelowo-permeacyjnej (chromatografii wykluczenia) GPC (4.5.2); oznaczeń liczby kwasowej (4.5.3); liczby jodowej (4.5.4); substancji nielotnych (4.5.5), badań protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego $^{1}H$ NMR i $^{13}C$ NMR (4.5.6), badań aplikacyjnych (4.6) w tym badań starzenia zabezpieczonego drewna i badanie jego barwy (4.6.1) oraz badań poligonowych (4.6.2), badania odporności drewna na działanie wody (4.7) w tym badania kąta zwilżania (4.7.1); absorpcji pary wodnej z wilgotnego powietrza (4.7.2) i nasiąkliwości (4.7.3 ).
**UWAGI:**
- *We wzorze na obliczenia liczby jodowej nie podano znaczenia stałej we wzorze.*
- *Podawanie w tekście pełnych nazw norm i numerów powiela dane w wykazie źródeł.*

*- Czym kierowano się ograniczając okres przyspieszonego starzenia do 6 cykli (tygodni), podczas, gdy norma przewiduje 12 cykli?*
*- Z czego wynika odmienny od normowego sposób zabezpieczania próbek do badań poligonowych farbą epoksydową przed ekspozycja poligonową; m.in. czy rzeczywiście zabezpieczano krawędzie próbek czy też zabezpieczano boki (czy zabezpieczano farbą epoksydową przekroje poprzeczne?)*
*- W badaniach kąta zwilżania nie podano z jakiego materiału wykonano próbki do badań, nie podano też źródła tej metody, czy to metoda własna czy np. metoda Politechniki Rzeszowskiej, gdzie wykonywano oznaczenia czy metoda znormalizowana. Korzystne byłoby zastosowanie w badaniach dla porównania materiału nie zabezpieczonego.*
*- W badaniach absorpcji pary wodnej nie określono źródła metody (własna, znormalizowana?). W legendzie do wzoru na obliczanie absorpcji pary wodnej (str. 31 wiersz 3 pod wzorem) brak miana masy początkowej $m_p$..*
*- W opisie badania nasiąkliwości wskazane byłoby podanie sposobu obliczania tej wartości. Poza tym czy zabezpieczano rzeczywiście krawędzie próbek czy też boki i czoła próbek (przekroje poprzeczne)? W opisie podano, że próbki o wymiarach 150mm×75mm i grubości 20mm zanurzano powierzchnią czołową ku dołowi, nie podając, którą powierzchnię przyjęto za czołową (prawdopodobnie 150mm×75mm), co wobec przyjmowania w drzewnictwie za powierzchnię czołową, powierzchni przekroju poprzecznego (czoło próbki) może budzić niejasność. Pewne wątpliwości wiążą się też z określeniem samej metody, jako badania nasiąkliwości, wobec tego, że nasiąkliwość drewna bada się na próbkach o wymiarach 30×30×10mm (ostatni wymiar wzdłuż włókien), zanurzając całkowicie próbki w wodzie, co skutkuje innym wnikaniem wody, niż w omawianej pracy. Może w późniejszych opracowaniach zbadaną w pracy właściwość określić jednak dla odróżnienia jako „przepuszczalność wody", tak jak w tytule przywołanej normy, co poddaję pod rozwagę.*

**Uwagi ogólne: do rozdziału 4 Materiały i metody**
*W przedstawionych materiałach i metodach badań został bliżej zobrazowany zakres badań wskazujący sposoby osiągania celów pracy i powiązania z tytułem rozprawy. Elementy składowe tego rozdziału, podzielone na podrozdziały i punkty dotyczące poszczególnych materiałów i badań, są ułożone w odpowiednio wydzielonych fragmentach, ułatwiając orientację w całości materiału. Dobór materiałów i metod badawczych można generalnie uznać za słuszny, chociaż nie zawsze opisy w pełni klarownie przedstawiają zagadnienia. Zbyt małą uwagę zwrócono niekiedy na wystarczające wyjaśnienia i uzasadnienie swoich wyborów dla poszczególnych elementów eksperymentów. Wyjaśnienia takie częściowo ujawniają się w części wynikowej, ale nie ułatwia to zaznajomienia się z pracą.*
*- W opisach niektórych metod podano liczbę powtórzeń, w innych nie. Nawet przy metodach znormalizowanych wskazane wydaje się podanie tego parametru.*
*- Interpretację i rozpoznanie uzyskanych wyników, zwłaszcza w badaniach właściwości, ułatwiłoby czytelnikowi, zamieszczenie w tej części pracy rozdziału dotyczącego sposobu prezentacji wyników, informującego, jakie wartości są przedstawiane w części wynikowej, w jaki sposób oceniano istotność różnic porównywanych wartości, a także podstawy wyboru/selekcji rozwiązań i wymagań dla uznania, że produkty spełniają oczekiwania.*

*Z uznaniem można docenić szeroki zakres i rozmaitość dobranych i podjętych przez Autorkę badań wskazujące na ich interdyscyplinarny charakter.*

**5 Wyniki i ich dyskusja – 33 strony + rozdział 9. Załączniki – 17 stron widm $^{1}$H NMR, $^{13}$C NMR, wykresów wyników absorpcji pary wodne i zdjęć próbek z ekspozycji poligonowej,** stanowią największą i najważniejszą część rozprawy. Rozdział podzielono na 7 podrozdziałów, w których przedstawiono i omówiono wyniki badań opisanych uprzednio w rozdziale 4 Materiały i metody. Części składowe tego rozdziału są systematycznie opisane przez Autorkę w kolejności konsekwentnie powiązanej z metodyką.
Wyniki przedstawiono w postaci tabel, a także wykresów, widm NMR i zdjęć

W analizie procesu silanizacji oleju zwrócono uwagę na niektóre aspekty procesu, głównie zmiany ciśnienia i związany z nimi prawdopodobny charakter zmian w przebiegu reakcji i ich przyczyny. Przedstawiając wyniki badań lepkości wskazano na różnice w lepkości w zależności od czasu reakcji, różnej zawartości kwasów tłuszczowych w badanych olejach, wpływu katalizatora, podając w konkluzji przeprowadzonej analizy, które produkty poddano dalszym badaniom, odnosząc

to wskazanie do cech tych produktów, nie wymieniając wprost numerów reakcji, co ułatwiłoby ich identyfikację. Wyniki oznaczeń lepkości wykonanych po zakończeniu reakcji oraz po upływie kolejnych 28 i 60 dni składowania produktów, a także występowanie żelowania, wykorzystano do oceny stabilności produktów. Stwierdzono, że produkty na bazie oleju lnianego i VTMOS wykazały w ww. okresie składowania większą stabilność od czystych olejów poddanych działaniu ciepła a lepkość modyfikowanych olejów była mniejsza od pokostu lnianego (produkt reakcji 6). W rezultacie badań barwy surowców i modyfikowanych olejów stwierdzono absorbancję badanych produktów reakcji 10, 12 i 14 (wszystkie z udziałem VTMOS) zbliżoną do oleju lnianego surowego, a znacznie mniejszą od produktu reakcji 6 (pokost lniany) i wykazującego największą absorbancję produktu reakcji 7 (olej lniany z dodatkiem katalizatora), czego bliżej nie skomentowano.

**UWAGA** - *s. 37 w.1-2 góra, omawia się absorbancję produktu reakcji silanizacji nr 9, nie przedstawiając na Rycinie 10 otrzymanego wyniku.*

Przedstawiając na wykresach wyniki analizy chromatografii gazowej z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym (GC-fid) ograniczone do produktów, w których jednym z substratów był VTMO,S wykazano zmniejszanie się w czasie reakcji ilości VTMOS, w większości reakcji poniżej 6% wartości początkowej – szybciej przy wyższych stężeniach początkowych VTMOS. Stwierdzono też, że po osiągnięciu zerowego poziomu zawartości VTMOS i kontynuowaniu reakcji uzyskiwano produkt w formie żelowej.

W omówieniu przedstawionych tabelarycznie wyników oznaczeń chromatografii żelowo-permeacyjnej (GPC) wykorzystanych do oznaczenia mas molowych nowych polimerów i wskaźnika polidyspersyjności, stopnia jednorodności mieszanin poreakcyjnych, wskazano na zależność przebiegu i wyników polimeryzacji od ilości katalizatora, na stwierdzenie w produktach niektórych reakcji zawartości związków niskocząsteczkowych, w tym nieprzereagowanego VTMOS oraz na potwierdzenie otrzymania, w przeprowadzonych reakcjach, polimerów na bazie oleju lnianego. W wyniku przedstawionych na wykresach badań liczby kwasowej, stwierdzono mniejszą zawartość grup karboksylowych w olejach modyfikowanych z udziałem silanu, niż w produktach reakcji, w których nie stosowano silanu.

Omawiając różnice w oznaczanej liczbie kwasowej poszczególnych produktów wyciągnięto wniosek, że w wyniku reakcji oleju, katalizatora i VTMOS otrzymano związki o innym charakterze chemicznym (zawartości grup funkcyjnych), niż w przypadku tradycyjnej polimeryzacji rodnikowej.

**UWAGA** *Brak wyników oznaczeń liczby kwasowej dla produktu reakcji 14.*

W omówieniu przedstawionych na wykresie wyników oznaczeń liczby jodowej oleju lnianego i jego modyfikacji stwierdzono, zmniejszenie się liczby jodowej w stosunku do oleju lnianego surowego. Liczba jodowa dla produktów z VTMOS okazała się mniejsza, niż oleju lnianego po 3 godz. reakcji w 280°C.

**UWAGA** *Brak wyników badań liczby jodowej produktów z olejem sojowym.*

W przedstawionych na wykresach oznaczeniach zawartości substancji nielotnych w temp. 105°C i 125°C w olejach sojowym i lnianym surowym, modyfikowanych przez ogrzewanie oraz produktach reakcji bez udziału VTMOS stwierdzono w tych warunkach stosunkowo niewielką zawartość substancji lotnych, bo do około 5%. W produktach reakcji tych olejów z udziałem VTMOS zawartość substancji lotnych w warunkach temperatury 105°C była podobnej wielkości, natomiast w warunkach temperatury 125°C zawartość substancji lotnych okazała się znacznie większa nawet rzędu 30%, co powiązano z prawdopodobnym powstaniem produktu ubocznego lub rozpadem powstałego produktu. (temp. wrzenia VTMOS 125°C, więc może częściowo nieprzereagowany VTMOS).

W ramach analizy chemicznej struktury produktów reakcji przedstawiono wyniki oraz omówienie, interpretację analizy protonowego $^{1}H$ NMR i węglowego $^{13}C$ NMR magnetycznego rezonansu jądrowego w postaci tabel i uzyskanych widm zawierające dane o intensywności sygnałów w poszczególnych obszarach. Badaniami objęto wybrane produkty reakcji. W analizach protonowego $^{1}H$ NMR i węglowego $^{13}C$ NMR magnetycznego rezonansu jądrowego stwierdzono m.in., że: w wyniku obróbki termicznej oleju lnianego w 280°C nastąpił spadek intensywności większości sygnałów, wiązany z rozbudowaną i usieciowaną strukturą polimerów osłabiającą sygnały od poszczególnych protonów. Rozpoznano rozpad gliceroli i wzrost ilości grup karboksylowych, potwierdzono udział wiązań nienasyconych w reakcji, omówiono zmiany zachodzące w strukturach w procesach silanizacji w badaniach produktów z udziałem VTMOS. Stwierdzono w obu analizach NMR występowanie sygnałów potwierdzających otrzymanie zakładanych produktów silanizacji.

**UWAGI**

*- Przedstawienie podstaw wyboru produktów do badań protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego.*

*-Spadek intensywności sygnału dla oleju lnianego po 12 godz. reakcji w porównaniu do oleju niespolimeryzowanego określono na 82,30% dla sygnałów 5,35-5,40ppm, ale wg danych w tabeli 12 wynosi 78,29% - wymaga wyjaśnienia*

Wyniki spektrofotometrycznych oznaczeń zmiany barwy drewna przedstawiono w postaci różnic składowych barwy DL, Da i Db oraz całkowitej zmiany barwy DE dla drewna zabezpieczonego produktami reakcji 6, 10, 12 i 14 względem barwy drewna nieimpregnowanego, stwierdzając wyraźne zmiany przy zastosowaniu każdego z badanych produktów, przy czym produkty reakcji 10, 12 i 14 z dodatkiem VTMOS wpłynęły na zmianę barwy w mniejszym stopniu, niż produkt reakcji 6 – olej lniany bez dodatków (odpowiednio DE ok. 15 wobec DE 23) i tendencja ta wystąpiła również po procesie poddania drewna procesom starzenia (UV+ woda) przez 1 tydzień (odpowiednio DE około 8-10 wobec DE 18), jednak po 6 tygodniach starzenia DE próbek drewna zabezpieczonego badanymi produktami zwiększyła się do około 20 i były większa dla drewna z produktami reakcji z VTMOS.

W rezultatach poligonowej ekspozycji próbek drewna zabezpieczonego badanymi produktami reakcji 6, 10, 12 i 14, stwierdzono pewne ochronne działanie badanych produktów przed pleśnieniem i spękaniem. Zróżnicowane zapleśnienie w zależności od warunków ekspozycji powierzchni określone umownymi stopniami zapleśnienia wynosiło:

- na powierzchni bezpośrednio narażonej na warunki atmosferyczne większe: stopień 5 tj. zapleśnienie>60% powierzchni przy zastosowaniu produktu 6 (pokost lniany), stopień 4 tj. zapleśnienie do 60% przy zastosowaniu produktów 10, 12, 14,
- na powierzchni pośrednio narażonej na warunki atmosferyczne mniejsze: stopień 4 tj. zapleśnienie do 60% powierzchni przy zastosowaniu produktu 6, stopień 3 tj. zapleśnienie do 30% produkty 10 i 12, najmniej stopień 2 tj. zapleśnienie do 10% produkt 14.

Podobne obserwacje wystąpiły w zakresie spękań.

**UWAGI** *Dla oceny efektu wskazane byłoby równoczesne zbadanie drewna niezabezpieczonego eksponowanego w warunkach poligonowych.*

Wyniki pomiarów kąta zwilżania przedstawiono na wykresach wraz zaznaczonymi wielkościami rozrzutów (?) wyników. Stwierdzono największy kąt zwilżania na drewnie z produktem 6 (reakcja bez dodatków), a różnice w pozostałych wartościach (oznaczano kąt zwilżania na drewnie z produktami reakcji z VATMOS: 10, 12 i 14) mieściły się w granicach błędu statystycznego. Wartości kąta zwilżania w badaniu ww. produktów z VATMOS były o około 3-5 deg mniejsze, niż w badaniu drewna z produktem 6.

**UWAGI:**

*- Nie wskazano podstawy uznania, że różnice w pozostałych wartościach. mieściły się w granicach błędu statystycznego.*

*- Ocenę ułatwiłoby sprawdzenie statystycznej istotności różnic wartości średnich, jak również wynik pomiaru na drewnie nie zabezpieczonym, kontrolnym.*

Wyniki oznaczeń absorpcji pary wodnej z wilgotnego powietrza do drewna sosny przedstawiono na oddzielnych (co nie ułatwia porównania danych) wykresach higroskopijności w zależności od czasu, dla poszczególnych badanych układów drewno-produkty reakcji 6, 10, 12 i 14. Stwierdzono, że produkty reakcji z udziałem VTMOS w większym stopniu zmniejszały higroskopijność, niż produkt reakcji 6, największe różnice stwierdzając w pierwszych 24 godzinach próby, po 1 godzinie absorpcja była mniejsza o 50%, po 2 i 4 godz. o 40% przy wilgotności rzędu 0,5 do 1,5%.

**UWAGI**

*- Nie odniesiono się do różnic w końcowej części trwania prób absorpcji (po 7 dobach), gdzie jak można zauważyć występujące różnice między wilgotnością drewna zabezpieczonego badanymi produktami i wilgotnością drewna kontrolnego, nie zabezpieczonego, są procentowo znacznie mniejsze w stosunku do osiągniętej wilgotności końcowej, wskazując na zmniejszenie efektu zabezpieczenia.*

*- Przydatna byłaby ocena istotności różnic wartości średnich.*

Przedstawione wyniki badań nasiąkliwości (a raczej przepuszczalności wody) wskazują, że naniesienie badanych produktów reakcji 6, 10, 12 i 14 zdecydowanie zmniejszyło wchłanianie wody w porównaniu z drewnem nieimpregnowanym z około 630 g/m$^2$ do nawet około 280 g/m$^2$ przy zastosowaniu produktu reakcji 12, co wyraźnie wskazuje na ochronę drewna przed wodą.

**6. Podsumowanie – 5 stron,** zgodnie z tytułem prezentuje elementy podsumowujące poszczególne etapy i całość obszernych badań. Przeprowadzono skrótową reasumpcję zarówno w zakresie otrzymywania produktów założonych reakcji i wyników analiz chemicznych ich składu i struktury, jak i rezultatów oznaczeń właściwości tych produktów oraz ich działania ochronnego na drewno, badanych z zastosowaniem szeregu tradycyjnych i nowoczesnych metod pomiarowych. Podkreślono zwłaszcza osiągnięcie założonych celów m.in. uzyskanie unikatowych produktów wykazujących przydatność do ochrony drewna, charakteryzujących się m.in. dzięki silanizacji oleju lnianego stosunkowo niedużą i utrzymującą się lepkością predysponującą produkt do łatwego wnikania w drewno, niewielką zmianą barwy, działaniem antyoksydacyjnym korzystnie wpływającym na barwę drewna podczas użytkowania. Omówiono wyniki badań struktury otrzymanych produktów, wyniki prób przyspieszonego starzenia wykazujących bardzo korzystny wpływ produktów na zachowanie barwy drewna w okresie pierwszego tygodnia i wyraźne osłabienie działania ochronnego w próbach poddanych przyspieszonemu starzeniu przez 6 tygodni. Omówiono także wyniki badań poligonowych wskazujące na lepsze działanie badanych nowych produktów od pokostu lnianego, z uleganiem jednak drewna stopniowej degradacji. Wskazano na korzystne wyniki prób związanych z oceną hydrofobowego działania otrzymanych produktów pod względem absorpcji pary wodnej i nasiąkliwości (przepuszczalności wody). Zasugerowano dalsze badania modyfikacji oleju z zastosowaniem VTMOS i produktów wielkocząsteczkowych, w których wyniku można oczekiwać uzyskania produktów o lepszych efektach pod względem ochrony drewna.

**UWAGI:**

*- Wskazuje się na wysoką stabilność otrzymanych produktów na podstawie niedużych zmian lepkości w okresie 60 dni, co wymagałoby jednak zbadania w dłuższym okresie czasu, biorąc pod uwagę półroczne i dłuższe okresy gwarancji tego typu wyrobów.*

*- W ocenie wskazano, że produkty nie wpływają na naturalną barwę drewna, co wydaje się zbyt optymistyczną konkluzją biorąc pod uwagę, że skutkiem naniesienia badanych produktów z VTMOS całkowita zmiana barwy drewna (DE) sięga ponad 13 jednostek, a po 6 tygodniowym starzeniu około 20 jednostek. Ochrona drewna przed zmianą barwy nie jest więc duża.*

**7. Wnioski, 1 strona**

Zaprezentowano 4 wnioski końcowe Wskazano w nich na potwierdzenie wynikami analiz chemicznych z wyznaczaniem technikami $^1$H NMR, $^{13}$C NMR struktur chemicznych, możliwości uzyskania w rezultacie przeprowadzonych reakcji i analiz produktów o właściwościach przydatnych do ochrony drewna pod takimi względami jak lepkość, barwa, hydrofobowość, ochrona przed grzybami i światłem, UV. Zwrócono uwagę na potwierdzenie otrzymania polimerów modyfikowanych silanem oraz niebezpieczeństwo żelowania produktów przy zbytnim przedłużaniu reakcji oleju lnianego z VTMOS. Podkreślono korzystne cechy uzyskanych produktów silanizacji oleju lnianego pod względem lepkości przyczyniające się do ich lepszego działania zabezpieczającego drewno i uzyskiwanie, w efekcie dobrego wnikania i hydrofobizacji, skuteczniejszej ochrony w porównaniu z pokostem lnianym. Wnioski są powiązane z celem i zakresem pracy.

**8 Wykaz cytowanych źródeł , 6 stron**

- Wykaz cytowanej literatury jest podzielony na publikacje (50 pozycji), patenty (5 pozycji), normy (11 pozycji) i dyrektywy (3 pozycje) odnoszące się do tematyki badań. Około 62% stanowią pozycje wydane po 2010 roku, wiele pozycji z lat 2015-2020, co wskazuje na sięganie do aktualnego stanu wiedzy odnośnie do zakresu badań. Wśród wymienionych publikacji, Doktorantka jest pierwszym autorem w trzech publikacjach ściśle odnoszących się do tematu rozpatrywanej rozprawy doktorskiej. Literatura wskazuje, że zainteresowanie omawianą tematyką badawczą jest obecnie bardzo aktualne m.in. z uwagi na proekologiczny charakter opracowywanych preparatów. Uwzględniono ważniejsze czasopisma z obszaru badań olejów i ich kompozycji ukierunkowanych na ochronę drewna, fizyko-chemii metod badań otrzymywanych produktów reakcji. Przedstawiona literatura wskazuje na

przeprowadzenie ukierunkowanej kwerendy odnoszącej się do prezentowanej tematyki. Przed publikacją wskazany przegląd pozycji dla wniesienia poprawek tekstu m.in. konsekwencji w używaniu kursywy w tytułach czasopism i nazwach łacińskich, oraz zachowanie alfabetycznego układu pozycji. W pozycji 1 nazwiska autorów wymagają korekty, w poz. 13 korekty wymaga tytuł publikacji, w poz. 37 korekta nazwiska autora i roku wydania ( w tekście 2008 , a w wykazie 2016), w poz. 44 korekta roku wydania (powinno być 2015, jak zresztą jest w tekście). W wykazie norm brak tytułu normy PN-EN 335:2013-07 przywołanej na stronie 67.
Normy są cytowane w tekście często z pełnymi nazwami, zamiast powszechniej stosowanego cytowania w tekście rodzaju i numeru normy, z podawaniem ich tytułu w wykazie norm lub przypisach.

**9. Załączniki, 17 stron**, prezentują widma $^{1}H$ NMR, widma $^{13}C$ NMR, wyniki oznaczeń absorpcji pary wodnej, zdjęcia eksponowanego drewna. Tytuły około połowy widm $^{1}H$ NMR umieszczono na stronie poprzedzającej widmo, co utrudnia przeglądanie.

**Streszczenia, w jęz. polskim 2 strony; w jęz. angielskim 2 strony**

Kończące pracę streszczenia w języku polskim- i angielskim syntetycznie, choć raczej opisowo przedstawiają treść rozprawy. Dla użycia w streszczeniu określenia „Spośród **obydwu** preparatów, będących rozwiązaniami bezbiocydowymi..." korzystne byłoby wcześniejsze wskazanie, jakie **obydwa** preparaty to określenie obejmuje, co ze streszczenia nie wynika. Nie negując osiągniętych efektów aplikacyjnych sądzę, że we wnioskach i streszczeniu przedstawiono je w zbytnim uproszczeniu, czy też zbyt optymistycznie m.in. co do grzyboodporności, którą nadal dla celów praktycznych trzeba by zwiększyć; czy też niezmienności lepkości, co do której stabilności rozpoznanie przedstawione w rozprawie obejmuje tylko 2 miesiące. Uwagi te sugeruję rozważyć przy publikacji.

**II Atuty rozprawy**

1. Przeprowadzone badania są obszerne i oryginalne, wykonane odpowiednio do założonego planu. Osiągnięto cel główny, otrzymanie oryginalnych polimerów oleju lnianego i winylotrimetoksysilanu. Przedstawione opisy, omówienia i dyskusje zmierzają do przedstawienia wielowątkowego rozpoznania. Autorkę wykazuje więc umiejętność prowadzenia samodzielnej pracy badawczej i naukowej.
2. W pracy umiejętnie wykorzystano szereg nowoczesnych technik badawczych, posłużono się m. in. analizą chromatograficzną dla potwierdzenia otrzymania polimerów. Wyniki prezentowane w pracy mają wysoką wartość naukową i poznawczą. Badania mają charakter interdyscyplinarny obejmując obszar drzewnictwa, badań chemicznych i fizycznych.
3. Wśród wartościowych osiągnięć Autorki pracy oprócz otrzymania nowych polimerów , można wymienić wyniki rozpoznania właściwości polimerów i ich wpływu na właściwości drewna w aspekcie jego ochrony..
4. Wykonane badania charakteryzują się istotnymi aspektami aplikacyjnymi, z uwzględnieniem proekologicznych rozwiązań potencjalnych środków ochrony drewna Tematyka rozprawy dobrze więc koresponduje z aktualnymi tendencjami ochrony drewna.

**III Uwagi ogólne (do dyskusji)**

W przedstawionej do oceny rozprawie doktorskiej znajdują się także pewne elementy dyskusyjne.

Podanie w części metodycznej i opisach rezultatów szerszych wyjaśnień i uzasadnień podjętych wyborów ułatwiłoby śledzenie i ocenę osiąganych postępów.

W pewnym stopniu odczuwa się niedostatek w określeniu, jakie wyniki poszczególnych metod badawczych będzie się przyjmować za spełnienie oczekiwań, głównie w badaniach właściwości o charakterze stosowanym.

Sprecyzowanie jakie wartości są podawane w wynikach, podanie w niektórych badaniach wartości maksymalnych i minimalnych, współczynników zmienności, statystycznej oceny istotności różnic, wskazania kryteriów wyboru stosowanych wariantów, w niektórych badaniach ułatwiłoby zapoznawanie się z wynikami i ich wartościowaniem.

Działanie przeciwgrzybowe produktów stwierdzone w badaniach poligonowych jest stosunkowo małe. W pracach dotyczących opracowania preparatów do ochrony drewna, wskazane jest

rozpoznanie działania przeciwgrzybowego tych preparatów w warunkach laboratoryjnych względem sprecyzowanych gatunków grzybów dla różnych rodzajów rozkładu drewna, a także wobec grzybów strzępkowych powodujących pleśnienie lub barwice drewna. Odczuwalny jest brak tych badań, chociaż pewnym usprawiedliwieniem może być rozległy zakres pracy.

Nie wskazano czy uzyskane rozwiązanie otrzymywania polimerów oleju lnianego i winylotrimetoksysilanu może zostać opatentowane.

W opisach wyników nie zawsze wskazano, do której tabeli, ryciny czy do którego oleju odnoszą się przedstawiane komentarze.

**Uwagi szczegółowe**

Oceniana praca jest wykonana od strony edycyjnej dość starannie, chociaż niedokładności i literówek nie udało się uniknąć, podaję kilka przykładów:

- str. 1, Spis treści, jest 4. Materiał i metody, natomiast powinno być tak jak w tekście na str.21 to jest 4. Materiały i metody
- str. 2 (i 85), poz.9.3, jest „absorbcji", a powinno być „absorpcji";
- str. 3 wiersz 9/10 góra, jest „opracowanie technologii zwiększania trwałości drewna ...czyli odporność....", a powinno być „opracowanie technologii zwiększania trwałości drewna ...czyli odporności...";
- str. 4 wiersz 2 góra, jest „dwutlenek", a powinno być „dwutlenku";
- str. 6, Tabela 1, wiersz 2 dół, jest „korzuszenie", a powinno być „kożuszenie";
- s. 7, wiersz 15/16 góra, za oznaczeniem i numerem normy PN-EN 16640:2017-07/AC podano w nawiasie pełną nazwę normy, zamiast jej cytowania;
- s. 7, wiersz 12 dół, jest „Doniesienia literaturowe publikowane w XXI w szeroko...", a w układzie tego zdania lepiej byłoby zaznaczyć, że „w" oznacza skrót „Doniesienia literaturowe publikowane w XXI w. szeroko...";
- s. 7, wiersz 8 dół, jest „o obniżonej toksyczność", a powinno być „o obniżonej toksyczności";
- s. 10, wiersz 7 góra, jest „...ligninę cechuje większa odporność mikrobiologiczną...", a w układzie tego zdania lepiej byłoby zaznaczyć, że „...ligninę cechuje większa odporność mikrobiologiczna...";
- str. 11, wiersz 6 dół, jest „linoleowgo", a powinno być „linolenowego";
- str. 12, wiersz 1 góra, jest „Rąbek 2008", a na str.25 w tytule Tabeli 5 jest Rabek 2008), w p. 8. Wykaz cytowanych źródeł, jest Rąbek, a powinno być Rabek, i pozycja z 2016, co wymaga wyjaśnienia, wobec kilku wydań ";
- str. 13, Rycina 4, wiersz 2 dół, i str. 14, wiersz14 dół, jest „..Assanvoa..", a powinno być „Assanvo", co wymaga korekty;
- str. 13, wiersz 12 i 1 dół, jest „ *Mesua Ferrea*", a powinno być „*Mesua ferrea*";
- str. 21, wiersz 5 dół, i str. 35 wiersz5/6 dół nazwę katalizatora podano w pisowni w jęz. ang
- str.22, p. 4.2, wiersz 4 góra, podano ...Tambe 2015)..., w spisie jest pozycja Tambe i in. 2016, co wymaga korekty lub dodania brakującej pozycji,
- str.24, wiersz 1-3 góra pod Tabelą 4, podano oprócz oznaczenia pełną nazwę normy, zamiast jej cytowania
- str.29, p. 4.6.2 wiersz 5 góra; jest:..m2.., powinno być: ...$m^2$...
- str.29, p. 4.6.2 wiersz 6 góra; jest: ...krawędzie boczne..., sądzę, że powinno być:...boki ...
- str.29, p. 4.6.2 wiersz 10 góra; jest: ...usytułowanych..., powinno być:...usytuowanych...
- str. 29, Tab. 6
- - wiersz 2 góra w tabeli, jest:...Max. 1 pękniecie..., powinno być:...Max. 1 pęknięcie....;
- - wiersz 1 dół w tabeli, jest:...Bardzo dużą ilość..., powinno być:... Bardzo duża ilość....;
- - wiersz 1 dół w tabeli, jest: EN ISO 4628-4, zgodnie z p. 8.3 Normy, powinno być ...PN-EN ISO 4628-4
- str. 31, p. 4.7.3 wiersz 6 góra, jest: ...krawędzie boczne..., powinno być: ...boki....
- str. 33, podpis ryciny, wiersz 1 dół, jest: ...ikatalizatora..., powinno być:... i katalizatora ....
- str. 36, p. 5.3 wiersz 1 dół, jest: ...absorbcji..., powinno być: ...absorbancji.... lub ewentualnie: ...absorpcji...

- s. 37 Rycina 10, nazwa ryciny, jest:..Absorbcja..., a powinno być:...Absorpcja,
- - s. 37 w.7 dół, jest: ...reaktywność..., powinno być: ...reaktywności....
- s. 46 Tab. 12, s.48 Tab. 13, s.49 Tab. 14,pierwsza kolumna z prawej, jest: ...Sacchi 1997, Guiléna 2003..., powinno być: ... Sacchi i in. 1997, Guiléna 2003 i in.....
- s. 50 w.3 dół, , brak dalszego ciągu zdania kończącego się na: ...oraz...,.
- s. 54 w.4 góra, jest: ...51,37-57,38ppm..., a z Tabeli 17 i widma f) (węglowy) wynika, że powinno być: 51,38
- s. 55 w.5 dół, jest: ...mniejsze..., powinno być: ...mniejsza....
- s. 63 w.4 dół, jest: ...rekcji..., powinno być: ...reakcji....
- s. 67, w.4 góra, jest: ...zaczerwienie..., powinno być: ... zaczerwienienie ....
- s. 67, w.12 góra, jest: ...nienasycony..., powinno być: ... nienasyconych ....
- s. 67, w.7 dół, jest: ...pokost lniany..., powinno być: ... pokostu lnianego ....
- s. 67, w.12 dół, przywołanej normy PN-EN 335:2013-07 brak w wykazie cytowanych źródeł.
- s. 71, poz. 13 Dziczkowski J., wiersz 8 dół, jest „Advances in acrylic - alkyd hybrid hybrid synthesis", a powinno być „Advances in acrylic - alkyd hybrid synthesis";

**IV Podsumowanie - wniosek końcowy**

Oceniając rozprawę doktorską stwierdzam, że Autorka wykazała w niej wiedzę teoretyczną w zakresie drzewnictwa ze szczególnym uwzględnieniem zagadnień dotyczących zastosowania do ochrony drewna proekologicznych preparatów, oznaczania wpływu preparatów na właściwości drewna, a także preparatyki środków ochrony drewna i ich właściwości. Przeprowadzając opisane w pracy badania Doktorantka potwierdziła znajomość specjalistycznych metod badawczych oraz umiejętność ich odpowiedniego doboru do osiągnięcia wyznaczonego celu naukowego i utylitarnego. Zastosowane metody badawcze umożliwiły wytworzenie nowych polimerów z zastosowaniem oleju lnianego i winylotrimetoksysilanu, analizę przebiegu reakcji i ocenę wytworzonego polimeru. Docenić należy także badania właściwości uzyskanych produktów. Praca zawiera oryginalne i zarazem wartościowe wyniki badań również o znaczeniu stosowanym, w zakresie charakterystyki właściwości aplikacyjnych uzyskanych polimerów pod względem przydatności do ochrony drewna. W części wprowadzającej rozprawa stanowi jednocześnie swoiste vademecum wiedzy o preparatach na bazie substancji naturalnych, ich właściwościach i kierunkach modyfikacji zwłaszcza z zastosowaniem związków krzemoorganicznych, dla zastosowania w ochronie drewna.

**Oceniana rozprawa doktorska** mgr inż. Eweliny Depczyńskiej p.t. „**Modyfikacja oleju lnianego za pomocą VTMOS w preparatyce środków ochrony drewna**", **spełnia wymagania stawiane przez ustawę wobec tych prac** (Ustawa o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki z dnia 14 marca 2003 roku, Dz. U. nr 65, poz. 595 z późniejszymi zmianami – w szczególności art. 13).

**Składam wobec tego wniosek o jej przyjęcie oraz dopuszczenie do publicznej obrony.**

*dr hab. inż. Andrzej Fojutowski*