

Łódź, 06.08.2023

Dariusz Wawro, Lider Grupy, Włókna Chemiczne
Centrum Biopolimerów i Włókien Chemicznych
Łukasiewicz - Łódzki Instytut Technologiczny
90-570 Łódź, ul. Marii Skłodowskiej-Curie 19/26

e-mail: dariusz.wawro@lit.lukasiewicz.gov.pl

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Marty Krysztof

Badania nad kompozytami włóknistymi wzmacnianymi powłoką celulozową regenerowaną z roztworu N-tlenku N-metylomorfoliny (NMMO)

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

Promotor pomocniczy: dr inż. Barbara Niekraszewicz

Praca doktorska magister inżynier Marty Krysztof pt. „Badania nad kompozytami włóknistymi wzmacnianymi powłoką celulozową regenerowaną z roztworu N-tlenku N-metylomorfoliny (NMMO)” została zrealizowana w Politechnice Łódzkiej na Wydziale Technologii Materiałowych i Wzornictwa Tekstyliów pod kierunkiem dr hab. inż. Konrada Olejnika prof. PŁ. Praca dotyczy wytworzenia płaskich kompozytów włóknistych na bazie włókien celulozowych stosowanych w papiernictwie oraz włókien stosowanych w przemyśle włókienniczym wzmacnianych powłoką z celulozy regenerowanej z roztworu N-tlenku N-metylomorfoliny (NMMO). Przedstawiona rozprawa doktorska stanowi obszerne opracowanie składające się z 243 stron wydruku komputerowego, podzielona na *Część teoretyczną* 58 stron (6 rozdziałów) oraz *Część doświadczalną* 164 strony (8 rozdziałów). W pracy znajdziemy również spis treści, streszczenie, bibliografię, spis rysunków, spis tabel oraz osiągnięcia naukowe Autorki. Praca doktorska została opracowana bardzo starannie. Zagadnienie podjęte w rozprawie doktorskiej dotyczy aktualnych i bardzo ważnych problemów w przetwórstwie papierniczym i włókienniczym. Polegających na projektowaniu materiałów kompozytowych o nowych właściwościach użytkowych.

Doktorantka wykazała w rozprawie doktorskiej dorobek naukowy. Doktorantka brała udział w 3 konferencjach międzynarodowych, podczas których prezentowała swoje wyniki z tematyki dotyczącej doktoratu. Jest pierwszym autorem i współautorem 3 publikacji naukowych. Wyniki swoich prac publikowała w czasopismach: *Cellulose*, *Przegląd Papierniczy* oraz *BioResources*. Jest wynalazcą rozwiązania chronionego przez Urząd

Patentowy pod tytułem: Sposób poprawy właściwości wytrzymałościowych papieru. Autorka nie wykazała skrótów stosowanych w rozprawie doktorskiej.

Doktorantka zakłada możliwość zwiększenia właściwości wytrzymałościowych kompozytów włóknistych poprzez powleczenie płaskiego materiału zbudowanego z włókien celulozowych stosowanych w papiernictwie regenerowaną celulozą, a także poprzez wprowadzenie włókien naturalnych, sztucznych lub syntetycznych do płaskiego materiału i dodatkowo powleczenie ich regenerowaną celulożą. Autorka zaznacza, iż w literaturze nie znalazła informacji związanych z wykorzystaniem roztworu celulozy w NMMO do wzmacniania kompozytów na bazie włókien celulozowych, w tym papieru.

Moja ocena założeń pracy jest wysoka, wyznaczone cele będą trudne do osiągnięcia, ponieważ łączy możliwość wytwarzania kompozytów włóknistych na bazie materiałów celulozowych zawierających dodatkowo różne włókna naturalne zbudowane z celulozy, sztuczne włókna celulozowe, a następnie powlekanie ich roztworem celulozy. Metoda ta umożliwi wytworzenie kompozytu o określonych właściwościach. Wyroby te będą nadawały się do specjalnych zastosowań np. w przemyśle opakowaniowym. Doktorantka korzystając z doświadczeń zespołów wprowadza nowe doświadczenia. Cel postawiony przez Doktorantkę jest ambitny i w przypadku zrealizowania przyniesie wymierne korzyści.

Ocena części teoretycznej

Doktorantka w sposób wyczerpujący opisała rozwój technologii materiałowych wprowadzając czytelnika do technologii materiałów kompozytowych. Podaje definicje, przykłady różnych rodzajów kompozytów, a także ich zróżnicowane właściwości. Znalazły one zastosowanie praktycznie we wszystkich dziedzinach naszego życia. Autorka wskazuje na kompozyty z udziałem włókien, w tym włókien węglowych stosowanych w przemyśle lotniczym i samochodowym. Charakteryzują się one wysoką wytrzymałością i niską masą. Doktorantka zwraca uwagę na ochronę środowiska, obniżenie kosztów produkcji kompozytów poprzez wprowadzanie biopolimerów, a w efekcie końcowym wytwarzanie biokompozytów, czy zielonych kompozytów. Bardzo dokładnie omawia kompozyty wzmacniane włóknami, a także tkaninami oraz dzianinami. Omawia włókna naturalne stosowane do wytwarzania biokompozytów, a szczególnie włókna roślinne. Omawia budowę włókien roślinnych ich skład, zwraca uwagę, iż głównym składnikiem włókien roślinnych jest celuloza. Następnie płynnie przechodzi do budowy, struktury i polimorfizmu celulozy. Ze względu na stosowanie w badaniach roztwory celulozy Autorka omawia rozpuszczalniki celulozy dzieląc je na pośrednie i bezpośrednie. Podczas rozpuszczania celulozy w rozpuszczalnikach pośrednich istnieje możliwość otrzymywania pochodnych. Wymienia estry i etery celulozy. Szkoda, iż nie wspomniała o karbaminianie celulozy, pochodnej rozpuszczalnej wodnym roztworze NaOH, z roztworów tych formowano włókna w warunkach wiskozowych. Doktorantka zbyt pobieżnie opisała rozpuszczanie celulozy w wodnych środkach alkalicznych, oraz w cieczach jonowych. Karbaminian celulozy, celuloza po obróbce enzymatycznej, czy hydrotermicznej o stopniu polimeryzacji do 400 ulega całkowitemu rozpuszczeniu a stężenie celulozy w roztworach NaOH osiąga 10%, a w cieczach jonowych nawet 30%. Proszę o porównanie właściwości roztworów celulozy rozpuszczonej w NaOH i cieczy jonowej w stosunku do roztworów w

NMMO. Następnie bardzo dokładnie Autorka opisuje roztwory celulozy w NMMO, przechodząc do formowania sztucznych włókien celulozowych.

W kolejnych rozdziałach Doktorantka opisuje wytwarzanie materiałów z roślinnych włókien celulozowych, w tym papierów. Opisuje metody wytwarzania metodą spłśniania papierów i materiałów włóknistych omawiając właściwości papieru. Bardzo dobrze opisuje metody poprawy właściwości mechanicznych spłśnianych materiałów włóknistych. Zbyt dużo miejsca Autorka poświęciła skrobi, chociaż jest ona ważnym dodatkiem w przemyśle papierniczym, nie mniej nie była stosowana w badaniach. W rozdziale 4 *Zastosowane metody badawcze* stosuje metodę skaningowej mikroskopii elektronowej, mikroskop optyczny, badania strukturalne i wytrzymałościowe kompozytów zgodnie z obowiązującymi metodami ISO. Dla wybranych kompozytów oznaczyła kąt zwilżania oraz przeprowadziła badania właściwości drukowych.

Moja ocena części teoretycznej niniejszej rozprawy doktorskiej jest bardzo wysoka, bardzo starannie przygotowane opisy poszczególnych włókien, rodzajów budowy biopolimerów i ich właściwości. Zastosowanie ich do budowy biokompozytów, wiedzy na temat metod przygotowania roztworów, wytwarzania włókien i materiałów włóknistych oraz urządzeń do ich badania. Jestem przekonany, iż Doktorantka posiada bardzo dobrze ugruntowaną wiedzę na temat biokompozytów zawierających włókna.

Ocena części doświadczalnej

W Części doświadczalnej Doktorantka przedstawiła cel i hipotezę pracy doktorskiej w sposób zwięzły, jasny i wyczerpujący.

W rozdziale 5 *Wyniki badań wraz z ich omówieniem* Autorka zaczyna od charakterystyki reologicznej 3% roztworu celulozy bukowej w NMMO. Roztworów stosowanych do powlekania materiałów włóknistych. Wymienia czynniki, które wpływają na strukturę wytwarzanych kompozytów takich jak: czas ekspozycji materiału na działanie roztworu, grubość powłoki, ilość powłok. Zastanawia mnie dlaczego Pani wymieniła czas wmywania rozpuszczalnika z kompozytu na pierwszym miejscu? Opis metodyki wmywania rozpuszczalnika z kompozytu, jednak przeniósł bym do rozdziału metody badawcze. Uwaga ogólna do prezentacji wyników: wystarczy podać dane w tabeli, bądź na rysunku, chyba że w tabeli jest więcej danych. Na rysunku 55 przedstawiono zależność wskaźnika zerwania od czasu wmywania. Dość nieoczekiwany jest spadek wartości wskaźnika zerwania dla 5 sekundowego czasu wmywania i znaczny wzrost dla czasu 120 sekund. Jest to ciekawa zależność i wymaga być może dalszych badań. Trudno jest mi się zgodzić z wyjaśnieniem Doktorantki, iż pozostały rozpuszczalnik powoduje dalsze rozpuszczanie celulozy. Szkoda, że nie przedstawiła Pani wyników, co dzieje się z kompozytem podczas wmywania powyżej 120 sekund. Porównując właściwości kompozytów zgadzam się ze stwierdzeniem Doktorantki, że czas wmywania rozpuszczalnika, a zatem jego pozostałość wpływa na właściwości kompozytu. Doktorantka wyciągnęła słuszne wnioski na podstawie wykonanych badań i zastosowała dodatkową operację a mianowicie wygrzewanie powłoki. Na rysunku 60 przedstawiła Pani zdjęcia SEM kompozytów o różnym czasie wygrzewania, niemniej nie podała Pani czasu wmywania rozpuszczalnika. W podsumowaniu (str. 102) Autorka wskazuje na korzystny wpływ czasu wygrzewania równy 10 minut na większość właściwości kompozytu uzyskując trzykrotny

wzrost wartości wskaźnika zerwania. W kolejnym rozdziale Doktorantka opisuje wyniki badań dwu i trzykrotnego nanoszenia powłoki celulozowej na właściwości kompozytów. Podaje Pani, że pomiędzy powlekaniem stosuje 10 minutowe wygrzewanie oraz płukanie i suszenie nie podając warunków, czy były one takie same jak w poprzedniej serii? Czy drugą i trzecią powłokę nanoszono w tych samych warunkach co pierwszą? Autorka wspomina o kompozytach z naniesioną powłoką, które były w stanie wytrzymać w wodzie ponad 2 minuty. Czy może Pani podać różnice w zachowaniu się kompozytu w wodzie w zależności od sposobu jego wytwarzania? W podsumowaniu Doktorantka wykazała, że nanoszenie kolejnych powłok zmienia właściwości strukturalne i mechaniczne kompozytów. Stwierdzając ostatecznie, że w wyniku wielokrotnego powlekania uzyskano kompozyty o gorszych właściwościach mechanicznych.

Doktorantka wykonała badania wpływu dwustronnego i wielokrotnego powlekania materiału włóknistego. Szkoda, że bardzo ogólnie opisuje sposób wykonania kompozytu, dobrze byłoby podać wartości, warunki w których wykonano kompozyty. Według mojej opinii Doktorantka otrzymała bardzo interesujące wyniki. Dla kompozytów dwustronnie powlekanych przepuszczalność powietrza zmniejszyła się 100-krotnie. Dość niepokojące są wartości współczynnika zmienności. Jeżeli chodzi o szorstkość kompozytów dwustronnie powlekanych to Doktorantka podaje jedną wartość nie podając dla której powierzchni. Wspomina jednakże, że dla drugiej strony wartość jest porównywalna. Szkoda, że nie wprowadziła Pani tych wartości do tabeli. Szorstkość kompozytu dwustronnie i jednokrotnie powlekanego jest najmniejsza, co trudne jest do wyjaśnienia. Podobne zależności obserwowane są dla wskaźnika zerwania tych samych próbek kompozytów. Próba wyjaśnienia tego zjawiska nie przekonuje mnie. Zgodnie z teorią Doktorantki kompozyt dwustronnie i dwukrotnie powlekany powinien osiągnąć najniższą wartość wskaźnika zerwania, a tak nie jest. Podobnie układa się zależność wartości dla liczby podwójnych zgięć i wskaźnika przepuklenia.

Kolejna seria badań dotyczyła wpływu grubości nanoszonej powłoki na właściwości kompozytów. Doktorantka uzyskała kompozyty o trzech różnych grubościach stosując trzy różne pręty Mayera. Wskazała na trudności w uzyskaniu jednorodnej warstwy. Dołączenie zdjęć tych prętów pozwoliłoby zrozumieć czytelnikowi trudności w uzyskaniu jednorodnych warstw. Bardzo słusznie Autorka podjęła badania wpływu rodzaju i stężenia celulozy stosowanej do przygotowania roztworu w NMMO na przebieg powlekania i właściwości kompozytu. Proszę o podanie krótkiej charakterystyki mas celulozowych oraz lepkości dynamicznych roztworów w temperaturze powlekania.

Doktorantka wykazała pozytywny wpływ wzrostu celulozy w powłoce na właściwości drukowe. Bardzo interesujące badania przeprowadziła w oparciu o próbki papieru wykonane z masy włóknistej o różnym stopniu zmielenia, czy też wytwarzanie papierów z mas wtórnych.

W rozdziale 5.6 Doktorantka opisuje wytwarzanie papieru i kompozytu na bazie papieru, w tym zawierające włókna naturalne, sztuczne i syntetyczne oraz kompozyty powlekane celulozą. Doktorantka zastosowała do wytwarzania kompozytów włókna bawełniane, kokosowe i odpadowe włókna poliestrowe oraz włókna sztuczne celulozowe Lyocell. Autorka zamieściła bardzo ładne zdjęcia włókien stosowanych w badaniach. Szkoda, że na zdjęciach nie zamieściła skali. Proszę o podanie długości włókien wprowadzonych dodatkowo do masy włóknistej, w jaki sposób włókna były cięte oraz w jaki sposób oznaczono ich długość?

Uwagi szczegółowe

Brak wykazanych szczegółów w rozprawie doktorskiej nie zmienia mojego przekonania o wysokiej wartości merytorycznej tej pracy oraz o rzetelnej analizie uzyskanych wyników. W rozdziale *Podsumowanie i Wnioski końcowe* Doktorantka wskazuje na osiągnięty cel.

Autorka zamieszcza spis literatury na końcu rozprawy doktorskiej w ilości 176 pozycji. Cytowana literatura publikowana była głównie w ostatniej dekadzie. Na podstawie cytowanej literatury stwierdzam, iż Autorka studiowała bardzo szeroko materiał z zakresu swoich badań. Jest przygotowana rzetelnie i wystarczająco, co potwierdza dobrą orientację i znajomość diskutowanych problemów w tej rozprawie.

Ocena pracy

Podsumowując uważam, że przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska reprezentuje wysoki poziom, dotyczy istotnej sprawy, a mianowicie wpływu powlekania kompozytu oraz zastosowanie włókien naturalnych i odpadowych do wytwarzania kompozytów. Za podstawowe osiągnięcia Doktorantki uważam opracowanie warunków wytwarzania kompozytów powlekanych celulozą o zwiększonej wytrzymałości.

Wniosek końcowy

Na podstawie przeprowadzonej oceny rozprawy doktorskiej p.t. "Badania nad kompozytami włóknistymi wzmocnionymi powłoką celulozową regenerowaną z roztworu N-tlenku N-metylomorfolin (NMMO)" wykonanej pod kierunkiem prof. PŁ dr hab. inż. Konrada Olejnika stwierdzam, iż spełnia ona wymagania **art. 13 ust. 1 Ustawy z dnia 14 marca 2003 roku o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (t.j. Dz. U. z 2017 r. poz. 1789 z późn. zm.)** i stawiam wniosek do Rady ds. Stopni Naukowych Politechniki Łódzkiej w dyscyplinach inżynieria mechaniczna, inżynieria materiałowa o dopuszczenie mgr inż. Marty Krysztof do publicznej obrony.



Dariusz Wawro