

Dr hab. inż. Maciej Boguń

Sieć Badawcza Łukasiewicz – Łódzki Instytut Technologiczny

Centrum Włókiennictwa

RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

mgr inż. Stanisława Prusia

nt. „Badanie zmian ładunku na powierzchni włókna celulozowego w procesach obróbki wstępnej i jego wpływu na wybrane następcze procesy technologiczne”

Promotor pracy: **dr hab. Piotr Kulpiński, prof. Uczelni**

Promotor pomocniczy pracy: **dr inż. Edyta Matyjas-Zgondek**

Recenzja rozprawy doktorskiej została wykonana na podstawie uchwały z dnia 15 września 2023 roku Rady ds. Stopni Naukowych Politechniki Łódzkiej w dyscyplinach inżynieria mechaniczna, inżynieria materiałowa oraz pisma Przewodniczącej Rady Pani Prof. Barbary Błażejczyk-Okolewskiej z dnia 18 września 2023 roku.

Zgodnie z art. 13 ust. 1 Ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz.U. z 2017 r. poz. 1789 z późn. zm.) rozprawa doktorska została oceniona w aspekcie: oryginalności rozwiązania naukowego oraz wykazania się przez Doktoranta ogólną wiedzą teoretyczną w dyscyplinie inżynieria materiałowa i umiejętnościami prowadzenia samodzielnej pracy naukowej.

Rozprawa doktorska Pana mgr inż. Stanisława Prusia dotyczy szeroko pojętego procesu chemicznej obróbki włókien celulozowych. Doktorant w swoich badaniach przedstawił istotne z punktu widzenia procesu technologicznego zagadnienia związane z występowaniem ładunku elektrycznego na powierzchni włókien, którego obecność ma znaczący wpływ na dalsze etapy procesów wykończalniczych. Obecność i zmiana ładunku powierzchniowego bezpośrednio wpływa na efektywność procesów technologicznych zarówno obejmujących proces wstępnej obróbki włókna, jak także procesy barwienia, czy funkcjonalizacji włókien oraz gotowych płaskich wyrobów włókienniczych. Dlatego też przeprowadzone w ramach rozprawy doktorskiej przez Pana mgr inż. Stanisława Prusia badania wpisują się w światowe trendy związane z optymalizacją procesów wykończalniczych we włókiennictwie. Jednocześnie należy zwrócić uwagę na zagadnienia ochrony środowiska naturalnego. Procesy

wykończalnicze we włókiennictwie generują w chwili obecnej bardzo duże zużycie wody, która po procesie barwienia jest zanieczyszczona substancjami chemicznymi trafiającymi do ścieków. Ograniczenie wykorzystania elektrolitów i innych substancji pomocniczych w procesie barwienia będzie miało niewątpliwie duży wpływ zarówno na ekonomię procesu, ale także duże znaczenie w zakresie ochrony środowiska.

Doktorant jako rozprawę doktorską przedstawił cykl pięciu publikacji naukowych bezpośrednio związanych z podjętą tematyką badawczą, których jest współautorem. Publikacje te ukazały się w takich czasopismach jak: *Journal of Natural Fibers, Materials, Cellulose, Autex Research Journal, Fibres&Textiles in Eastern Europe*, czyli w czasopismach o dużej rozpoznawalności w dziedzinie prowadzonych przez Doktoranta badań. Wszystkie z tych czasopism posiadają współczynniki wpływu (impact factor) oraz wysoką ilość punktów na liście MEiN (70 -140 punktów), a sumaryczny $\Sigma_{IF} = 15,31$. W każdej z tych prac Pan mgr inż. Stanisław Prus jest pierwszym współautorem, a o jego znaczącym wkładzie w przygotowanych pracach świadczą oświadczenia podpisane przez Doktoranta i Promotora pracy. Należy w tym przypadku zwrócić uwagę, iż udział procentowy Pana mgr inż. Stanisława Prusia w czterech pracach jest ponad 65% (2 – 80%, 1 – 70%, 1 – 65%), a tylko w jednej z prac jego udział jest na poziomie 55%. Niemniej jednak istotny w tym przypadku jest wkład merytoryczny i wykonane badania będące podstawą powstałych opracowań, co świadczy o posiadaniu wiedzy teoretycznej w zakresie przedmiotu badań oraz umiejętności prowadzenia badań naukowych. Oprócz przedstawionego cyklu publikacji elementem rozprawy doktorskiej jest także wskazanie problemu badawczego oraz krótkie omówienie wyników badań.

Pierwszy rozdział przygotowanej dysertacji stanowi wstęp opisujący materiał badawczy, który będzie przedmiotem podjętych przez Doktoranta badań naukowych. W kolejnych podrozdziałach Pan mgr inż. Stanisław Prus przedstawia podstawowe wiadomości na temat włókna celulozowego, grup funkcyjnych występujących w celulozie oraz reaktywności grup hydroksylowych celulozy. W tej części pracy znalazły się także zagadnienia dotyczące modyfikacji celulozy na drodze kationizacji, czy opis procesu barwienia włókien celulozowych barwnikami reaktywnymi. Doktorant przedstawił powyższe informacje w sposób zwięzły ukazujący najistotniejsze kwestie związane z przyjętą problematyką badawczą. W rozdziale drugim przedstawiony został cel prowadzonych badań, polegający na zbadaniu zmian ładunku powierzchniowego celulozy na różnych etapach obróbki wstępnej, kationizacji i późniejszego procesu barwienia barwnikami reaktywnymi. Realizacja niniejszego celu miała za zadanie umożliwienie Doktorantowi udowodnienie hipotezy badawczej dotyczącej możliwości tworzenia wiązania kowalencyjnego między ugrupowaniem reaktywnym barwnika

reaktywnego i grupą hydroksylową w łańcuchu modyfikatora zamiast z grupą hydroksylową pierścienia glukopiranozy. W rozdziale tym znajdziemy także informacje na temat zakresu badań wykorzystanych w cyklu publikacyjnym stanowiącym podstawę rozprawy doktorskiej. Rozdział trzeci stanowi przedstawienie ujętych w dysertacji publikacji naukowych i wystąpień konferencyjnych Doktoranta. W kolejnych rozdziałach Pan mgr inż. Stanisław Prus przedstawia streszczenia wraz z najważniejszymi spostrzeżeniami z przeprowadzonych w publikacjach badań.

Pierwszy artykuł w przedstawionym cyklu stanowi wstęp do podjętej tematyki badań. Doktorant w tej pracy dokonuje analizy zmian wielkości ładunku na powierzchni włókien bawełny, zwilżalności, stopnia bieli w czasie alkalicznej obróbki wstępnej. W badaniach tych uwidaczniają się różnice w ładunku właściwym na dzianinach, które poddano badaniom w różnych warunkach procesowych (stała temperatura, zmienna ilość zastosowanego NaOH, obecność niejonowego środka powierzchniowo czynnego). Efektem zastosowanej alkalicznej obróbki wstępnej jest znaczne zmniejszenie ładunku na powierzchni włókna, jak również obserwowane są zmiany w zwilżalności, ubytku masy, czy stopniu bieli. Niewątpliwie zmiana wartości ładunku na etapie obróbki wstępnej będzie miała przełożenie na dalsze etapy procesów chemicznej obróbki włókna. W drugiej pracy Pan mgr inż. Stanisław Prus przedstawił badania związane z kationizacją bawełny po wcześniej przeprowadzonej obróbce enzymatycznej lub alkalicznej. Zaobserwowano w tym przypadku występowanie znaczących różnic w gęstości ładunku powierzchniowego w zależności od przeprowadzonej obróbki surowej bawełny. W pracy przeprowadzono oznaczenia zawartości azotu, ubytku masy, zwilżalności i stopnia bieli oraz oceniono stopień kationizacji. Jednocześnie w wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono występowanie wiązania jonowego między grupą czwartorzędową kationizowanych próbek bawełny i ujemną grupą sulfonową barwnika kwasowego. Kolejne dwie prace w cyklu poświęcone są procesom barwienia kationizowanej bawełny barwnikami reaktywnymi. W publikacji w czasopiśmie *Cellulose* autorzy przedstawiają mechanizm reakcji kationizowanej celulozy z barwnikami reaktywnymi bez użycia elektrolitów i środków alkalicznych w temperaturze pokojowej i powstanie wiązania chemicznego barwnika z grupą hydroksylową należącą do modyfikatora stosowanego do kationizacji celulozy. Powstanie wiązania kowalencyjnego w pozycji β autorzy pracy potwierdzają w wyniku przeprowadzonych badań dla wybranych barwników reaktywnych poprzez ekstrakcję niezwiązanego kowalencyjnie barwnika w DMF-ie, hydrolizę kwasowo-zasadową utworzonego wiązania kowalencyjnego oraz analizę gęstości elektronowej. Natomiast w czasopiśmie *Materials* przedstawiony został mechanizm wiązania barwników



reaktywnych z celulozą kationizowaną kopolimerem (chlorometylo)oksiran-1H-imidazolu. Stwierdzono w tym przypadku, iż utworzenie wiązania jonowego pomiędzy grupą sulfonową kwasu benzenosulfonowego i grupą czwartorzędową modyfikatora w kationizowanej celulozie powoduje zmiany gęstości elektronowej na atomie tlenu w pozycji β_2 . W ostatniej z przedstawionego do oceny cyklu publikacji autorzy dokonują analizy odporności na światło barwników reaktywnych na kationizowanej celulozie. Ważnym elementem tej pracy jest dokonana analiza porównawcza odporności wybarwień na światło barwników naniesionych na celulozę kationizowaną i niekationizowaną, która przedstawia, iż proces kationizacji nie wpływa korzystnie na ten parametr.

W rozdziale 6 i 7 Doktorant przedstawia podsumowanie i wnioski z przeprowadzonych badań. Na podstawie przeprowadzonych badań udowodniona została hipoteza badawcza oraz zaproponowany został przebieg mechanizmu barwienia reaktywnego w temperaturze pokojowej bez konieczności stosowania elektrolitów i substancji pomocniczych. Umożliwić to może w dalszej perspektywie ograniczenie zanieczyszczeń uwalnianych do środowiska.

Oceniając stronę redakcyjną pracy należy uwzględnić jej złożoność. Dysertacja została przygotowana w sposób właściwy, przejrzysty, umożliwiający czytelnikowi zrozumienie istoty problemu badawczego i prezentowanych wyników badań. Zastrzeżenia może budzić wielkość prezentowanych grafik, gdyż ze względu na ich rozmiar utrudniają one czytelnikowi łatwe przeanalizowanie opisanych współzależności. Równocześnie opisy prezentowanych danych powinny być podane w języku polskim (tabela 2). W pracy można znaleźć także błędy edytorskie, jednakże ich ilość jest niewielka i nie wpływa na ogólnie wysoką ocenę przygotowanej dysertacji. W mojej ocenie niniejsza praca potwierdza, że Pan mgr inż. Stanisław Prus posiada odpowiedni warsztat badawczy oraz umiejętność właściwej analizy otrzymanych wyników badań i poprawnego wyciągania wniosków.

Biorąc pod uwagę przedstawione w pracy analizy i wnioski proszę o wyjaśnienie podczas publicznej obrony następujących kwestii:

- Dokonana analiza odporności wybarwień na światło (strona 22) wykazała, iż stosowanie „warunków ekologicznych” procesu barwienia skutkuje obniżeniem tego parametru w stosunku do wybarwień na celulozie niemodyfikowanej. W związku z tym, jak należy rozpatrywać możliwość wdrożenia niniejszego rozwiązania do praktyki przemysłowej?
- We wnioskach użyto stwierdzenia, iż „wielkość ładunku oraz znajomość gęstości elektronowej na powierzchni włókna pozwalają przewidywać mechanizmy reakcji

chemicznych, oceniać uzyskiwaną trwałość tworzonych produktów m.in. odporność wybarwień na działanie czynników mokrych, tarcie i światło”. Proszę o doprecyzowanie tego stwierdzenia.

- Proszę o szersze wyjaśnienie stwierdzenia „znajomość wielkości ładunku powierzchniowego może być przydatna przy projektowaniu procesów technologicznych takich jak kationizacja, bielenie, barwienie..”

Wniosek końcowy

Rozprawa doktorska mgr inż. Stanisława Prusia przedstawiona jako cykl monotematycznych publikacji stanowi oryginalną pracę naukową. Otrzymane podczas jej realizacji wyniki badań mogą stanowić podstawę do dalszych prac w zakresie ograniczenia elektrolitów i innych substancji pomocniczych w procesach barwienia włókna celulozowego, a tym samym zmniejszenia obciążenia środowiska naturalnego zanieczyszczeniami pochodzącymi z procesów wykończalniczych w przemyśle włókienniczym. Stanowi to niewątpliwie poszerzenie wiedzy z zakresu inżynierii materiałowej. Doktorant wykazał się umiejętnością samodzielnego prowadzenia badań naukowych oraz posiada wiedzę teoretyczną umożliwiającą zarówno zaplanowanie badań, jak i właściwą interpretację uzyskiwanych wyników badań.

Podsumowując stwierdzam, iż przedstawiona do oceny rozprawa doktorska spełnia wymogi stawiane rozprawom doktorskim zgodnie z 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 (Dz. U. z 2017 roku poz. 1789 z późn. zm.) i w związku z czym wnioskuję o dopuszczenie Pana mgr inż. Stanisława Prusia do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



