

Łódź, 31.08.2015

Prof. zw. dr hab. inż. Kazimierz Przybysz
Instytut Papiernictwa i Poligrafii
Politechniki Łódzkiej

Recenzja pracy doktorskiej
mgr Jacka Bagniuka
"NOWOCZESNE METODY SPEKTROSKOPOWE W
ZASTOSOWANIU DO NIEINWAZYJNEJ I MIKROINWAZYJNEJ
ANALIZY STANU PAPIERU

Podstawa oceny

Podstawą oceny przedłożonej pracy doktorskiej jest pismo Pana Prodziekana Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego ds. nauki i informatyzacji dr hab. Andrzeja Eilmesa z dn. 30. 07. 2015.

Celowość podjęcia badań

Praca doktorska mgr Jacka Bagniuka związana jest z tematyką chemii konserwatorskiej i skupia się na zagadnieniach dotyczących degradacji archiwalnych zbiorów papierowych. Jest to bardzo ważna problematyka, realizowana w wielu ośrodkach naukowych na świecie, mająca na celu zachowanie dziedzictwa kulturowego ludzkości. Papier wynaleziony w Chinach na początku II wieku, stał się szybko podstawowym nośnikiem informacji w Chinach i krajach Dalekiego Wschodu, od VIII wieku w krajach arabskich, zaś od XIII wieku w Europie. W Polsce początki papiernictwa sięgające końca XV wieku związane są właśnie z Krakowem.

Pomimo rozwoju elektronicznych środków przekazu, papier zachowuje nadal swoje znaczenie nie tylko jako nośnik bieżących informacji naukowych, kulturowych, gospodarczych, politycznych itp. Papier jest również depozytariuszem wszelkich informacji i nośnikiem dzieł kultury i sztuki pochodzących sprzed wieków po dzień dzisiejszy. Ochrona zbiorów papierowych cennych dla naszej kultury jest więc niezmiernie ważna.

Prace podjęte na Wydziale Chemii UJ przez Pana Profesora Andrzeja Barańskiego, a obecnie kontynuowane przez dr hab. Joannę i Tomasza Łojewskich w zakresie ochrony papieru zajmują ważną pozycję w hierarchii realizowanych badań naukowych. W tym właśnie zespole realizowane są z powodzeniem interesujące i ważne z naukowego punktu widzenia prace badawcze wykorzystujące zaawansowane techniki instrumentalne zmierzające do wyjaśnienia mechanizmu starzenia papieru i oceny stanu materiałów archiwalnych. Mogę wnioskować zatem, że temat przedłożonej do recenzji pracy doktorskiej jest naturalną kontynuacją tego kierunku badań.

Konstrukcja i zawartość merytoryczna pracy

Przedstawiona do recenzji praca doktorska liczy 112 stron, 53 rysunki i 11 tabel. Spis literatury zawiera 75 pozycji literaturowych. Na uwagę zasługuje, że ponad 44 cytowanych pozycji literaturowych jest z lat 2000-2015.

Praca składa się z czterech merytorycznych rozdziałów:

1. Wstępu
2. Części doświadczalnej
3. Wyników badań i dyskusji
4. Podsumowania i wniosków oraz
5. Spisu rysunków i tabel i
6. Zestawienia literatury.

WSTĘP (rozdział 1) obejmuje następujące podrozdziały:

- ✓ Cel pracy
- ✓ Struktura papieru
- ✓ Degradacja celulozy
- ✓ Metody badania celulozy

Cel pracy Autor zdefiniował następująco:

- opracowanie nowych metod oceny i porównanie ich z wykorzystanymi obecnie, w celu zaproponowania zestawu metod do kompleksowej oceny stanu degradacji papieru;

- zbadanie mechanizmu degradacji celulozy w kontekście zależności między warunkami starzenia, różnymi ścieżkami degradacji i obserwowanymi jej skutkami.

W moim odczuciu cel pracy został nakreślony zbyt ambitnie, jak na możliwości jednej pracy doktorskiej.

Podrozdział „**Struktura papieru**” obejmuje podrozdziały

- ♦ Celuloza,
- ♦ Hemiceluloza i lignina,
- ♦ Wytwarzanie papieru

Tytuł rozdziału nie odpowiada tematyce zawartej w tym rozdziale. W literaturze naukowej zagadnienia związane ze strukturą papieru dotyczą: makro- i mikrojednorodności, anizotropii, dwustronności, gładkości powierzchni itp. właściwościom tego wytworu. Bardziej odpowiadający treści rozdziału byłby tytuł „Ogólne wiadomości o papierze”

W podrozdziale „Hemiceluloza i lignina” Autor stosuje termin hemiceluloza. Zarówno w naukowej literaturze krajowej, jak również w angielskiej stosowany jest termin „hemicelulozy” ang. „hemiceluloses”. Używany w pracy termin hemiceluloza nie oddaje różnorodnego rodzaju polisacharydów składających się na tę grupę składników mas włóknistych. Analogicznie, jak hemicelulozy, stosuje się również liczbę mnogą na określenie substancji ekstrakcyjnych i mineralnych zawartych w papierniczych masach włóknistych i w papierze.

W podrozdziale „Wytwarzanie papieru” Autor niewłaściwie przedstawił proces wytwarzania papieru „Wytworzenie papieru wymaga rozdrobnienia materiału włóknistego, sporządzenia zawiesiny włókien, a następnie uformowanie arkusza bądź wstęgi przez odwodnienie sporządzonej zawiesiny na sicie”. Przez nadmierny skrót została wypaczona istota dość złożonego procesu wytwarzania papieru.

W moim odczuciu Autor przedstawiając zarówno substancje ekstrakcyjne oraz dodatki masowe stosowane w procesie wytwarzania papieru, w niedostatecznym stopniu uwypuklił ich rolę u utrudnianiu badania przemian zachodzących w celulozie metodami instrumentalnymi. Związki te o bardzo różnorodnej budowie chemicznej np. klej zwierzęcy, wypełniacze, skrobia, są zawarte w znacznych ilościach w papierach wytwarzanych techniką rękodzielniczą.

Podrozdział „**Degradacja celulozy**”, biorąc pod uwagę ograniczoną objętość (s.14-23) opracowany został bardzo starannie z wykorzystaniem najnowszej literatury naukowej dotyczącej tego tematu.

Podrozdział „**Metody badania celulozy**” przedstawiający wskaźniki charakteryzujące degradację celulozy ogranicza się do oceny:

- ✓ stopnia polimeryzacji celulozy,
- ✓ powstawania grup karbonylowych oraz
- ✓ zmian krystaliczności.

Według mnie zmiany te powinny być skonfrontowane ze skutkami procesu degradacji papieru, a mianowicie: zmianą gęstości, barwy, a przede wszystkim ze spadkiem właściwości wytrzymałościowych badanych papierów w odniesieniu do papierów modelowych.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA (rozdział 1) obejmuje następujące podrozdziały:

- ✓ Materiały
- ✓ Metody i procedury pomiarowe
- ✓ Obliczenia

Podrozdział „**Materiały**” przedstawia i charakteryzuje rodzaje papierów, które stanowiły przedmiot badań, a mianowicie:

- ♦ Papiery modelowe,
- ♦ Papiery transformatorowe,
- ♦ Papiery historyczne

Jako **papiery modelowe** zastosowano:

Papier P2 składający się z bawełnianej masy celulozowej, bez dodatku klejów i wypełniaczy. Papier ten stanowi typowy model do badania degradacji masy celulozowej bawełnianej.

Należy zaznaczyć, że w okresie rękodzielniczego wytwarzania papieru w Europie papiery z tego typu masy włóknistej były silnie zaklejone klejem zwierzęcym oraz zawierały znaczne ilości węgla wapna (z dezynfekcji masy po maceracji) oraz mieszanek powlekających. Obecnie masa celulozowa bawełniana (z lintrów bawełnianych) stosowana jest głównie do wytwarzania papierów wartościowych, które zawierają różnorodne pod względem chemicznym związki znacznikowe i

rozjaśniacze optyczne. Stanowiąc to może poważne utrudnienie w badaniu starzenia tych papierów metodami spektroskopowymi.

Papier P1 składający się z masy celulozowej siarczynowej z drewna świerkowego, bez dodatku klejów i wypełniaczy. Papier ten stanowi typowy model do badania degradacji masy celulozowej drzewnej wytwarzanej w latach 1850÷1990.

Papiery wytwarzane w tym okresie były produkowane również z drewna liściastego (głównie brzoźowego), zaklejane klejem kalafoniowym z udziałem $Al_2(SO_4)_2$ oraz z dodatkiem kaolinu. Wyłącznie z masy celulozowej siarczynowej wytwarzano, jedynie w niewielkich ilościach, najwyższe jakościowo papiery. Według ówczesnej klasyfikacji papiery kl. III – 100% masy celulozowej.

Papier P3 o składzie włóknistym 80% ścieru drzewnego, 20% masy celulozowej siarczanowej wraz z dodatkiem kleju kalafoniowego, $Al_2(SO_4)_2$, kaolinu.

Popularny papier stosowany do produkcji gazet, ulotek, tanich książek, opakowań. Papier o niskich właściwościach użytkowych i małej trwałości. Należy jednak podkreślić, że na papierze tym wydrukowano wiele książek i dokumentów o dużym znaczeniu historycznym, które wymagają konserwacji.

Dla oceny degradacji papiery te poddano przyspieszonemu starzeniu w warunkach:

- ♦ DRY90 – temp. 90°C, RH - 0%, wymuszony obieg powietrza,
- ♦ DRY150 – temp. 150°C, RH - 0%, wymuszony obieg powietrza,
- ♦ WET 90 - temp. 90°C, RH - 59%, wymuszony obieg powietrza,
- ♦ VIAL90 - temp. 90°C, RH - 59%, próbka zamknięta

Badane parametry:

- ✓ stopień polimeryzacji celulozy (metodą chromatografii wykluczenia sterycznego – SEC)
- ✓ ilość grup karbonylowych (metodą spektroskopii FT-IR i UV-VIS wspomaganą obliczeniami TDDFT – UV-VIS/TDDFT)
- ✓ stopień krystaliczności (metodą dyfraktometrii rentgenowskiej - XRD).

Mankamentem pracy jest brak oznaczeń charakteryzujących strukturalne i wytrzymałościowe właściwości papieru w odniesieniu do papierów modelowych.

WYNIKI I DYSKUSJA (rozdział 3) obejmuje następujące podrozdziały:

- ✓ Próbki modelowe
- ✓ Zagadnienia badawcze

Podrozdział „**Próbki modelowe**” przedstawia wyniki badań papierów modelowych stosowanymi technikami badawczymi, a mianowicie:

- ♦ SEC,
- ♦ FT-IR,
- ♦ UV-VIS/TDDFT,
- ♦ XRD.

Podstawowym celem badań opisanych w tym rozdziale, jak również istotą przedstawionej pracy jest ocena wpływu starzenia papieru na zmiany zachodzące w celulozie oraz określenie rodzaju i wielkości zakłóceń na wyniki tych pomiarów powodowane przez inne substancje towarzyszące celulozie w papierze (ligninę, hemicelulozy, kleje, wypełniacze, pomocnicze środki chemiczne itp.)

Technika SEC

Zastosowana w niniejszej pracy do oznaczania stopnia polimeryzacji metoda chromatografii wykluczenia sterycznego (ang. Size-Exclusion Chromatography – SEC) ma przewagę nad powszechnie stosowaną metodą wiskozymetryczną, że obok średniego stopnia polimeryzacji umożliwia również wyznaczenie rozkładów mas cząsteczkowych celulozy, co zostało z powodzeniem zademonstrowane w niniejszych badaniach.

Do oceny stopnia degradacji papieru wystarcza na ogół określenie średniego stopnia polimeryzacji celulozy. W literaturze naukowej przyjmuje się na ogół że przy stopniu polimeryzacji $SP < 100$ włókna celulozowe nie wykazują praktycznie żadnej wytrzymałości mechanicznej, która wzrasta znacznie w granicach $100 \div 600$, natomiast w granicach $600 \div 1000$ przyrost ten jest znacznie niższy, a powyżej 1000 jest już stosunkowo mały.

Na uwagę zasługuje fakt, Autor pracy dąży do precyzyjnego oddzielenia zjawisk związanych z degradacją celulozy i hemiceluloz. Na ogół bowiem zmiany zachodzące w tych składnikach rozpatrywane są łącznie i określane jako zmiany zachodzące w holocelulozie.

Autor stosując metodę SEC do oceny przebiegu starzenia papierów modelowych wykazał jej pełną przydatność, z pewnymi ograniczeniami dotyczącymi składu chemicznego badanych papierów.

Techniki FT-IR i UV-VIS/TDDFT

Hydroliza kwasowa, jest główną przyczyną degradacji papierów pochodzących z XIX i XX wieku, które były wytwarzane w środowisku kwasowym (pH 4,5÷5,5). Natomiast w przypadku papierów wcześniejszych wytwarzanych w środowisku słabo alkalicznym istotną przyczyną ich degradacji jest utlenianie pod wpływem tlenu atmosferycznego. Jednym zaś z objawów utleniania celulozy jest tworzenie się grup karbonylowych.

W celu sprecyzowania mechanizmu degradacji celulozy zawartej w papierze ; hydroliza – utlenianie) podjęto w niniejszej pracy próbę określania wzrostu zawartości grup karbonylowych w papierach modelowych poddanych starzeniu. Zastosowane do tego celu techniki spektroskopowe FT-IR i UV-VIS/TDDFT.

Obszerne badania zawartości grup karbonylowych w papierach modelowych wykazały, że wraz z utlenianiem celulozy postępuje również (a nawet szybciej) utlenianie ligniny. Wykazano więc, że istotnym czynnikiem wpływającym na uzyskany wynik jest zawartość ligniny w badanych próbkach papieru.

Metoda XRD

Rekrystalizacja jest fizycznym procesem degradacji, który może być przyspieszony postępowaniem zarówno utlenienia, jak i hydrolizy. Do badania postępu rekrystalizacji wybrano technikę XRD.

Obserwowane wzrosty wartości współczynników krystaliczności badanych papierów z czasem ich starzenia są nierównomierne. Wskazuje, że błąd przypadkowy tej techniki pomiarowej jest porównywalny do obserwowanych zmian. Porównanie serii próbek tych samych papierów i postarzonej w temperaturze 90°C pozwala zaobserwować największe zmiany krystaliczności dla serii próbek postarzonej w warunkach WET90, nieco mniejszych w warunkach VIAL90 i najmniejszych w dla warunków DRY90. Brak wpływu obecności lotnych produktów degradacji na szybkość rekrystalizacji świadczy o fizycznym charakterze tego procesu. Należy zaznaczyć, że z uwagi na niemożliwość rozdzielenia sygnałów pochodzących od amorficznej fazy celulozy i ligniny, wartości współczynników krystaliczności dla próbek zawierających ligninę nie odzwierciedlają zawartości fazy krystalicznej celulozy lecz w całej próbce papieru.

Podrozdział określony jako **Zagadnienia badawcze** dotyczy badań nad degradacją:

- ✓ papierów transformatorowych i
- ✓ papierów historycznych

Według mnie tytuł tego rozdziału nie jest precyzyjny, przecież poprzednie rozdziały też dotyczyły zagadnień badawczych.

Papiery transformatorowe wybrano zapewne w celu zbadania wieloletniego wpływu temperatury na degradację papieru. Należy jednak uwzględnić nietypowe warunki starzenia, bowiem papier ten podczas użytkowania zanurzony jest w oleju transformatorowym o niesprecyzowanych właściwościach. Pomimo, że dysponowano w tym przypadku większą ilością materiału nie sprecyzowano jego właściwości. Uzyskane wyniki badań też są niejednoznaczne.

Papiery historyczne stanowią najcenniejszy i bardzo trudny do pozyskania obiekt badań. Również w tym przypadku uzyskano niewielkie kawałki papieru, których ponadto nie można było poddać badaniom niszczącym, a więc techniką SEC umożliwiającą ocenę stopnia polimeryzacji celulozy. Określono głównie znaczne podwyższenie stężenia grup karbonylowych i krystaliczności w stosunku do wcześniej badanych papierów modelowych.

Na uwagę zasługują badania nad próbkami A2 i A3 pochodzącymi z tego samego arkusza, lecz na podstawie wyglądu można wnioskować, że próbka A3 była prawdopodobnie incydentalnie zalana wodą. Uzyskane wyniki badań wskazują, że stężenie grup karbonylowych (C_{TOTAL}) w tej próbce było ok. 2,5-krotnie większe niż w próbce A2, a stopień krystaliczności ok. 0,6. Wyniki te wskazują, że pomimo stosowania najnowocześniejszych metod pomiarowych, nawet incydentalne zaburzenia w użytkowaniu lub przechowywaniu obiektów papierowych mogą w istotny sposób rzutować na uzyskany wynik wskazujący na stopień degradacji danego obiektu.

Podsumowanie

Praca doktorska mgr Jacka Bagniuka wnosi istotny wkład do wiedzy o degradacji celulozy zawartej w wytworach papierowych. Za najważniejsze osiągnięcia pracy uważam;

- ✓ istotny wkład w rozwój wykorzystania metod instrumentalnych (szczególnie nieinwazyjnych i mikroinwazyjnych) do badania zmian zachodzących w trakcie starzenia papieru,
- ✓ szczególnym osiągnięciem pracy jest wykazanie roli tlenu atmosferycznego w utlenianiu celulozy i ligniny w procesie starzenia papierów i próba oceny postępu tego zjawiska za pomocą przyrostu ilości grup karbonylowych określanych metodą UV-VIS/TDDFT,
- ✓ opracowana metodyka umożliwia już w pewnym stopniu określanie roli zjawiska hydrolizy i utleniania podstawowych składników papieru w procesie jego starzenia.

Jestem głęboko przekonany, że uzyskane wyniki badań stanowią dobry materiał źródłowy do dalszych badań w tym zakresie oraz do przygotowania wartościowych publikacji z zakresu depolimeryzacji celulozy i zapobiegania temu procesowi w odniesieniu do wytworów papierowych.

Na uwagę zasługuje bardzo dobre opanowanie przez Autora złożonych technik instrumentalnych stosowanych z powodzeniem w niniejszej pracy.

Drobne uwagi porządkowe i zauważone nieścisłości o mniej istotnym znaczeniu przekazałem bezpośrednio doktorantowi mgr Jacka Bagniuka

Przedstawiona praca spełnia wszelkie formalne wymogi stawiane pracom doktorskim określone w art. 13 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. z 2003 r., nr 65 poz. 595 z późniejszymi zmianami).

W związku z moją pozytywną recenzją wnoszę o dopuszczenie mgr Jacka Bagniuka do publicznej obrony rozprawy doktorskiej.

prof. Kazimierz Przybysz

