

Prof. dr hab. inż. Maciej Sitarz
Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica
Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki
Katedra Chemii Krzemianów i Związków Wielkocząsteczkowych
30-059 Kraków
Al. Mickiewicza 30

Kraków 02.11.2015

OCENA

rozprawy doktorskiej mgr Moniki Koperskiej pt. „Degradation of natural fibres in artefacts: mechanism and inhibition”

opracowana na zlecenie Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego

1. Charakterystyka pracy

Przedstawiona do recenzji praca doktorska Pani mgr Moniki Koperskiej dotyczy w głównej mierze badania zjawisk degradacji naturalnego jedwabiu z jedwabnika morwowego w odpowiednio dobranych warunkach temperatury, wilgotności i atmosfery. Celem pracy było możliwie precyzyjne zrozumienie zjawisk degradacji jedwabiu i na tej podstawie opracowanie wytycznych dla właściwego zabezpieczenia jedwabnych eksponatów muzealnych. Podjęcie takiego tematu jest niezwykle interesujące zarówno z punktu widzenia poznawczego (poznanie ścieżek degradacji jedwabiu) jak i użytkowego (uzyskanie wskazówek co do możliwości zabezpieczenia obecnie produkowanego jedwabiu jaki i konieczność zachowania już istniejących eksponatów dla przeszłych pokoleń).

Tak sformułowany cel pracy jest bardzo ambitny i jednocześnie trudny do zrealizowania. Głównymi problemami są przede wszystkim skomplikowana struktura jedwabiu oraz konieczność rozpatrzenia wielu czynników, które wpływają zarówno na drogę jak i szybkość degradacji jedwabiu. Aby osiągnąć założony cel konieczne było zaprojektowanie odpowiednich procedur sztucznego postarzania jedwabiu, pozwalających śledzić procesy degradacji w realnym czasie oraz odniesienie otrzymanych wyników do rzeczywistych próbek muzealnych. Z uwagi na niezwykle skomplikowaną strukturę oraz konieczność oceny różnych parametrów użytkowych jedwabiu konieczne było wykorzystanie wielu metod badawczych w tym, w szczególności metod spektroskopowych. Dla wszystkich zajmujących się spektroskopią jest rzeczą oczywistą, że przy złożonym składzie chemicznym i równocześnie złożonej strukturze interpretacja widm, oprócz odpowiedniego doświadczenia, wymaga specjalnego podejścia pozwalającego śledzić często bardzo subtelne zmiany na widmach. Aby to osiągnąć Autorka zaproponowała wykorzystanie nieniszczących metod

spektroskopowych (ATR FTIR, mikroskopia ramanowska) oraz ich „kalibrację” z wykorzystaniem innych metod spektroskopowych oraz XRD, wiskozymetrii i chromatografii.

Ocenianą rozprawę doktorską należy zaliczyć do gatunku nietypowych, jeżeli chodzi o standardy prac doktorskich, gdyż została przedstawiona w formie monotematycznego cyklu czterech publikacji. Oczywiście zgodnie z najnowszą ustawą taka forma rozprawy doktorskiej jest jak najbardziej możliwa. Należy podkreślić, że przedstawione prace zostały opublikowane w renomowanych czasopismach międzynarodowych (Polymer Degradation and Stability, Applied Physics A, Spectrochimica Acta Part A) o wysokim współczynniku oddziaływania. Zgodnie z wymogami ustawy cykl publikacji opatrzony jest odpowiednim komentarzem (26 stron) zawierającym niezbędny przegląd literatury dotyczący tematu rozprawy tj. historii, pochodzenia, struktury, otrzymywania oraz degradacji jedwabiu. Oprócz tego komentarz zawiera oczywiście również skrótowy opis najważniejszych osiągnięć Doktorantki z odniesieniem do wskazanych własnych pozycji literaturowych.

Z punktu widzenia recenzenta taka forma doktoratu budzi ambiwalentne uczucia. Z jednej strony jest dużym ułatwieniem gdyż niejako zwalnia z oceny merytorycznej wyników zawartych w cyklu publikacji, bowiem zostały one już zrecenzowane przez wielu niezależnych recenzentów. Z drugiej zaś strony rodzi zawsze pytanie o rolę oraz skalę udziału Doktorantki w powstaniu tychże prac. Jednak przedstawione wraz z doktoratem oświadczenia współautorów oraz fakt, że praktycznie we wszystkich publikacjach Pani mgr Monika Koperska jest pierwszym autorem nie pozostawiają cienia wątpliwości, że przedstawione prace to w głównej mierze jej autorski wkład.

2. Ocena merytoryczna pracy

W pierwszym rozdziale rozprawy Doktorantka jasno przedstawiła motywacje, którymi się kierowała przy realizacji pracy doktorskiej, a było to przede wszystkim możliwie precyzyjne zrozumienie zjawisk degradacji jedwabiu i wykorzystanie tej wiedzy w zakresie ochrony dziedzictwa kulturowego.

W rozdziale drugim i trzecim przedstawiono syntetyczną analizę literatury związanej z tematyką pracy. Z uwagi na skrótowy charakter przeglądu literaturowego, związany z wybranym sposobem prezentacji pracy doktorskiej, Autorka uwzględniła tylko 32 pozycje literaturowe. Jednak szybka analiza przedstawionych odnośników literaturowych (praktycznie wszystkie prace opublikowane po 2000 roku) świadczy o aktualności podjętej przez Doktorantkę tematyki. Po krótkim omówieniu historii oraz biologicznego pochodzenia, Autorka skupiła się na szczegółowym opisie: struktury, chemicznego procesu otrzymywania oraz możliwych procesów degradacji jedwabiu. Te trzy ostatnie podrozdziały są niezmiernie

istotne z punktu widzenia postawionych przez Doktorantkę celów pracy. Szczegółowe zapoznanie się ze strukturą oraz poszczególnymi etapami przetwarzania jedwabiu jest niezbędne dla zrozumienia możliwych procesów jego degradacji. Lektura tej części pracy pozwala uświadomić sobie jak trudnego zadania podjęła się doktorantka. Abstrahując od złożonego składu chemicznego, jedwab jest krystaliczno-amorficznym biopolimerem, w którym uporządkowane kryształy otoczone są przez amorficzną matrycę. Ponadto jego skład chemiczny, struktura i mikrostruktura są również pochodną zastosowanego sposobu przetwarzania jedwabiu.

Z pięciu wyróżnianych w literaturze sposobów degradacji jedwabiu: fizycznego, fotochemicznego, termicznego, chemicznego i mechanicznego Doktorantka rozpatrzyła dwa tj. degradację termiczną i fotochemiczną. Wybór oceny tych a nie innych sposobów degradacji jest jak najbardziej trafny z punktu widzenia celów pracy. Te dwa rodzaje degradacji są bowiem kluczowe z punktu widzenia warunków przechowywania w muzeach zabytkowych eksponatów wykonanych z jedwabiu. Niestety są to chyba jednocześnie najbardziej skomplikowane do zbadania procesy. Trudności te moim zdaniem wynikają w głównej mierze z krystaliczno-amorficznego charakteru jedwabiu. Trzeba mieć na uwadze, że akurat te, rozpatrywane przez Doktorantkę czynniki wpływają jednocześnie na fazę amorficzną i krystaliczną. W związku z czym każdorazowo we wszystkich badaniach będzie dochodziło do mieszania się informacji od fazy amorficznej i krystalicznej.

Wszystko to sprawia, że w celu opisu i rozpoznania zachodzących procesów degradacji jedwabiu konieczne jest opracowanie dobrze przemyślanej metodologii tak aby uchwycić wpływ poszczególnych czynników. W pracy Doktorantka jasno przedstawiła i opisała dobór warunków sztucznego postarzania jedwabiu oraz sposób oceny stopnia degradacji zarówno próbek muzealnych jak i modelowych. Wybór parametrów (temperatura, wilgotność, atmosfera, możliwość wymiany masy) wpływających na sposób i szybkość degradacji jedwabiu podyktowany był oceną warunków panujących w muzeach. Dobór tych warunków, a zwłaszcza zaproponowanie badań w układzie zamkniętym i otwartym przy zmiennej wilgotności i atmosferze, w moim przekonaniu jest bardzo przemyślany i trafny gdyż umożliwia wyodrębnienie poszczególnych zmiennych kinetycznych decydujących o szybkości degradacji jedwabiu.

W pierwszych dwóch artykułach załączonych do doktoratu Autorka dokonuje oceny przydatności metod pozwalających badać fizyczne i chemiczne cechy materiału. Przeprowadzone szczegółowe badania zmiany: lepkości, barwy, pH, masy i wytrzymałości jedwabiu, wynikające z procesu postarzania pozwoliły jej na stwierdzenie, że mogą one

służyć jedynie jako wstępne indykatory zmian zachodzących podczas termodegradacji fibroiny. Podoba mi się często bardzo krytyczne spojrzenie Doktorantki, co do przydatności i sensowności niektórych badań. Nie ulega one prostej „presji” już opublikowanych przez innych autorów prac i dokonuje samodzielnej i co jeszcze raz podkreślam często krytycznej (co jest niestety rzadko spotykane) oceny przydatności zaproponowanych metod. Tym niemniej przeprowadzone badania własności makroskopowych pozwoliły na wysunięcie bardzo interesujących z praktycznego punktu widzenia wniosków, co do sposobu przechowywania jedwabnych eksponatów. Wynika z nich bowiem, że kluczową rolę w degradacji jedwabiu odgrywa tlen ale tylko w połączeniu z wilgocią i zamkniętym układem. Niemniej istotną rolę odgrywają również lotne związki organiczne wydzielające się podczas degradacji, których akumulacja gwałtownie przyspiesza zachodzenie procesu.

Szczegółowe poznanie mechanizmów degradacji jedwabiu możliwe jest dopiero po zastosowaniu metod pozwalających badać strukturę materiału. Zważywszy na amorficzno-krystaliczny charakter fibroiny najbardziej odpowiednie są tu metody spektroskopowe pozwalające badać uporządkowanie zarówno dalekiego jak i bliskiego zasięgu. Temu zagadnieniu poświęcone są dwie kolejne prace włączone do doktoratu. Najważniejszym elementem tej części rozprawy doktorskiej jest wybranie odpowiednich estymatorów pozwalających, na podstawie widm z zakresu środkowej podczerwieni (MIR), niezależnie śledzić zmiany podczas degradacji fibroiny wynikające z utleniania, hydrolizy oraz zmiany stopnia krystaliczności. Analiza literatury i przeprowadzone przez Panią mgr Monikę Koperską badania pozwoliły wyodrębnić oraz ustalić fizyczne znaczenie sześciu estymatorów pozwalających określić: krystaliczność, stopień polimeryzacji i utlenienie fibroiny. W tym miejscu znów muszę podkreślić, będące w moim guście, wstrzemięźliwe podejście Doktorantki do istniejących już danych literaturowych. Nie przyjmuje ona za dogmat rzeczy już opublikowanych tylko mozolnie stara się zweryfikować dane literaturowe na własnych próbkach.

Takie podejście pozwoliło jej ustalić, że tzw. estymator $E_{\text{amid/II}}$ jest bardzo wrażliwy w głównej mierze na efekty utleniania fibroiny. Równoległe wykorzystanie chromatografii gazowej pozwoliło dodatkowo zaproponować prawdopodobny przebieg procesu jej utleniania.

Do śledzenia degradacji struktury pierwszorzędowej fibroiny na drodze hydrolizy Doktorantka zaproponowała zupełnie nowy marker (E_{COOH}) monitorujący zmianę ilości grup dikarboksylowych. Szczegółowe badania metodą chromatografii żelowej oraz wiskozymetrii

wykazały, że marker ten jest wysoce selektywny i pozwala na stosunkowo łatwe i precyzyjne śledzenie hydrolitycznej degradacji fibroiny.

Najtrudniejszym, w moim przekonaniu, było znalezienie wiarygodnych markerów zmian stopnia krystaliczności fibroiny. Przeprowadzona przez Doktorantkę analiza trzech znanych z literatury markerów i ich walidacja poprzez XRD wykazała jednoznacznie, że tylko tzw. marker $E_{C=O_2}$ pozwala na wiarygodną ocenę stopnia krystaliczności fibroiny. Wskazania pozostałych dwóch markerów są niewiarygodne z uwagi na wpływ na ich wartość innych czynników niż zmiana krystaliczności.

Wybrane estymatory posłużyły Pani mgr Monice Koperskiej do opisu procesu degradacji modelowych próbek jedwabiu oraz oceny stanu próbek muzealnych. Podkreślić należy, że dzięki zastosowaniu techniki ATR zaproponowane przez Doktorantkę procedury są prawie niedestrukcyjne, co jest kluczowe w odniesieniu do próbek muzealnych. Dodatkowo badania te są tanie i stosunkowo proste do wykonania.

Badania wykonane przez Doktorantkę dają jednoznaczne wskazówki dla muzealników, co do sposobu i warunków przechowywania jedwabnych eksponatów. Wykazała Ona jednoznacznie, że kluczową rolę w degradacji fibroiny odgrywa para wodna. Woda ma decydujący wpływ zarówno na proces hydrolizy jak i utleniania oraz krystalizacji fibroiny. Obecność pary wodnej jest szczególnie niebezpieczna dla jedwabiu w obecności tlenu i przy wysokiej zawartości lotnych związków organicznych, które wywołują efekt autokatalizy.

Podsumowując całość wykonanych przez Doktorantkę badań można stwierdzić, że zabytkowe elementy wykonane z jedwabiu powinny być przechowywane w suchej atmosferze z obniżoną zawartością tlenu i zapewnioną recyrkulacją gazów.

Oceniając całość pracy należy stwierdzić, że stanowi ona oryginalne i całościowe podejście do opisu zmian struktury i mikrostruktury fibroiny oraz daje niezwykle cenne kompendium wiedzy dla osób zajmujących się ochroną i renowacją jedwabnych eksponatów. Szczegółowy opis przeprowadzonych przez Doktorantkę eksperymentów oraz bardzo klarowny sposób interpretacji uzyskanych wyników badań stawia recenzenta w kłopotliwej sytuacji, gdyż trudno z nimi polemizować, zwłaszcza że, zostały one już zrecenzowane przez niezależnych recenzentów.

Recenzowano pracę, jak każda tego typu praca, zawiera oczywiście kilka drobnych wad i niezręcznych sformułowań. Z poważniejszych uwag merytorycznych i polemicznych wymienię bym następujące:

- W tekście często brakuje odniesień do załączonych rysunków np. rys. 1 i 2. Stwarza to niekiedy zabawną sytuację np. na stronie 18 (linia 1) napisane jest „Rysunek po lewej...”

próżno jednak szukać rysunku na tej stronie. Również opis niektórych rysunków mógłby być bardziej precyzyjny np. na stronie 16 (linia 8) czytamy, że naukowcy wyróżnili pięć sposobów degradacji jedwabiu (rys. 3) Na rysunku 3 pokazane są tylko cztery przykłady przebiegu degradacji bez podania, którego typu degradacji to dotyczy.

- Na stronie 12 podane są parametry strukturalne tzw. jedwabiu II natomiast nie ma nic na temat wymienionych w tekście jedwabiu I i III. Czy mam rozumieć, że w literaturze brak jest tych danych?

- Na stronie 13 (pierwszy akapit) czytamy, że jedwab I jest bardzo niestabilny i łatwo przekształca się w jedwab II. Trzy zdania dalej napisano, że energia przejścia jedwabiu I w jedwab II jest wysoka a przemiana nieodwracalna. Czy aby na pewno energia tego przejścia jest wysoka jeżeli przemiana zachodzi bardzo łatwo?

- Na stronie 18 napisano, że ilość tlenu w zamkniętym reaktorze ustalono tak aby zapewnić całkowite utlenienie węgla i azotu. Natomiast w publikacji nr 3, będącej integralną częścią doktoratu, na stronie 187 napisano, że konieczne było zapewnienie pełnego utlenienia C, N i S?

- Strona 25 linia 1. ...z powodu niskiej aktywności oscylacyjnej tyrozyny w FTIR. Traktuję to jako swego rodzaju uproszczenie, gdyż aktywne w FTIR mogą być tylko poszczególne drgania.

A teraz pytania mające wywołać dyskusję:

- Czy wykorzystując dostępne metody spektroskopowe możliwe jest określenie struktury i zmian zachodzących osobno w fazie amorficznej i krystalicznej fibroiny?

- Czy biorąc pod uwagę wszystkie trudności nie można jednak pokusić się o wykorzystanie metod spektroskopowych do określenia wieku badanych jedwabnych eksponatów?

Mam jeszcze kilka zastrzeżeń co do załączonego streszczenia wyników rozprawy doktorskiej. Jest tam dużo potocznych sformułowań, które nie powinny się pojawiać w tego typu tekstach.

- Strona 1 linia 13 od dołu „...stosunek intensywności drgań na widmach.....” Na widmach możemy mówić tylko o stosunku intensywności pasm. Następnie „Wyliczany z podczerwieni.....” Chyba z widm w podczerwieni. itp.

- Mając na uwadze skomplikowaną strukturę i mikrostrukturę fibroiny Autorka dokonała podziału użytych metod badawczych na makroskopowe i mikroskopowe. Taki podział kłóci się z moim wyobrażeniem, co do metod mikroskopowych, gdyż trudno mi jest zaliczyć do tej grupy użyte przez Doktorantkę metody. Proszę o wyjaśnienie co Doktorantka rozumie przez metody mikroskopowe?

Wymienione przeze mnie drobne potknięcia w żadnym stopniu nie umniejszają mojej bardzo wysokiej oceny recenzowanej pracy.

3. Wniosek końcowy

Opiniowana praca spełnia wszystkie wymagania stawiane rozprawom doktorskim przez ustawę z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. Nr 65, poz. 595) i na tej podstawie wnioskuję o dopuszczenie Pani mgr Moniki Koperskiej do publicznej obrony rozprawy przed Radą Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego. Jednocześnie z uwagi na wysoki poziom recenzowanej rozprawy zgłaszam wniosek o jej wyróżnienie.

Sitek Macyj