

Poznań, 08.07.2020 r.

Dr hab. inż. Maria Władysław-Przybylak, prof. ITD  
Sieć Badawcza Łukasiewicz  
Instytut Technologii Drewna  
ul. Winiarska 1  
60-654 Poznań

POLITECHNIKA POZNAŃSKA WYDZIAŁ INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ I FIZYKI TECHNICZNEJ		
DNIA	10 -07- 2020	DNIA
WPŁYNEŁO		

DF - 063/38/2020

## RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Damiana Łukawskiego  
pt. „*Modyfikacja właściwości fizykochemicznych drewna, bawełny i ich pochodnych za pomocą nanomateriałów węglowych*”

wykonanej w Zakładzie Fizyki Molekularnej, w Instytucie Fizyki, na Wydziale Inżynierii Materiałowej i Fizyki Technicznej Politechniki Poznańskiej pod kierunkiem prof. dr hab. Aliny Dutkowiak.

Podstawę formalną wykonania recenzji stanowi pismo Dziekana Wydziału Inżynierii Materiałowej i Fizyki Technicznej, Politechniki Poznańskiej z dnia 15 maja 2020 roku, powołujące się na uchwałę Rady Wydziału.

Przedstawiona do oceny rozprawa doktorska stanowi cykl czterech oryginalnych, wieloautorskich artykułów naukowych, opublikowanych w recenzowanych czasopismach naukowych, indeksowanych w bazie *Journal Citation Reports (JCR)* oraz w jednym patencie zarejestrowanym w Urzędzie Patentowym Rzeczypospolitej Polskiej. W skład cyklu wchodzi następujące publikacje:

1. D. Łukawski, A. Lekawa-Raus, F. Lisiecki, K. Kozioł, A. Dudkowiak, Towards the development of superhydrophobic carbon nanomaterial coatings on wood, *Progress in Organic Coatings* 125 (2018) 23-31.
2. D. Łukawski, A. Dudkowiak, A. Lekawa-Raus, Sączek hydrofobowy selektywnie pochłaniający oleje i związki organiczne przeznaczony do oczyszczania wód oraz sposób wytworzenia sączka (P.42309412017).
3. D. Łukawski, F. Lisiecki, A. Dudkowiak, Coating cellulosic materials with graphene for selective absorption of oils and organic solvents from water, *Fibers and Polymers* 19 (2018) 524-530.
4. D. Łukawski, W. Grześkowiak, D. Dukarska, B. Mazela, A. Lekawa-Raus, A. Dudkowiak, The influence of surface modification of wood particles with carbon nanotubes on

properties of particleboard glued with phenolformaldehyde resin, *Drewno* 203 (2019) 93-105.

5. D. Łukawski, A. Dudkowiak, D. Janczak, A. Lekawa-Raus, Preparation and applications of electrically conductive wood layered composites, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 127 (2019) 105656: 1-10.

W wyżej wymienionych pracach Doktorant jest pierwszym autorem i w większości z nich odgrywał rolę wiodącą i istotnie przyczynił się do ich powstania. Doktorant przedłożył oświadczenia o wkładzie współautorów w prace objęte rozprawą doktorską. Wynika z nich, że wkład Doktoranta w powstanie artykułów polegał na przeglądzie aktualnej literatury, opracowaniu koncepcji badań i zaprojektowaniu doświadczeń, wykonaniu badań, opracowaniu graficznym, analizie i interpretacji wyników oraz przygotowanie manuskryptów do procedur wydawniczych.

Rozprawa doktorska, której podstawą są wyżej wymienione artykuły naukowe została zatytułowana „*Modyfikacja właściwości fizykochemicznych drewna, bawełny i ich pochodnych za pomocą nanomateriałów węglowych*”, obejmuje streszczenie w języku polskim i angielskim oraz została uzupełniona komentarzem liczącym 30 stron w języku polskim, w którym Doktorant wyjaśnia problemy badawcze opisane w publikacjach oraz podsumowuje najważniejsze wnioski płynące z wyżej wymienionych prac.

Opracowanie to podzielone zostało na pięć rozdziałów: Wstęp; Opis formy pracy doktorskiej oraz wkład doktoranta; Badane materiały oraz techniki badawcze. Rozdział ten zawiera pięć podrozdziałów: Materiały; Charakteryzacja powierzchni; Badania zwilżalności i zdolności sorpcyjnej; Badania palności i właściwości mechanicznych; Badania elektryczne i elektrotermiczne. Ponadto opracowanie zawiera rozdział zawierający Krótki opis badań zawartych w rozprawie doktorskiej oraz rozdział Podsumowanie i wnioski. Do pracy załączono również: Spis skrótów i oznaczeń; Spis Literatury, Norm oraz Dorobek naukowy Doktoranta. Załączono również przedruki czterech publikacji oraz opisu patentowego.

W opracowaniu tym brakuje mi, jednak jasno sprecyzowanego celu badań zarówno naukowego, poznawczego jak i utylitarne. Nie do końca satysfakcjonuje mnie przegląd literatury, naświetlający dotychczasowe badania w podjętej problematyce. Nie jest jasne dla mnie co Doktorant zamierzał osiągnąć przez realizację podjętych badań ?

Pomimo tego, uważam że wszystkie kryteria niezbędne do przedstawienia rozprawy doktorskiej zostały spełnione pod względem formalnym. Cała rozprawa, tj. zarówno oceniane publikacje, jak i komentarz uzupełniający w języku polskim, są napisane prawidłowo, przejrzyste i dobrze pod względem stylistycznym.

W ostatnich latach obserwuje się nieustający postęp technologiczny. Związany z tym rozwój wielu gałęzi przemysłu powoduje wzrost poziomu życia. Z drugiej strony, użytkownicy nowych, często zaawansowanych produktów stawiają przed naukowcami i producentami wyrobów bardzo wysokie wymagania. Są one związane zarówno z trendami proekologicznymi, jak i wymogami funkcjonalności użytkowych. Do tych kryteriów należą m.in. bezpieczeństwo, multifunkcjonalność, określone właściwości fizyko-mechaniczne, możliwość wytwarzania inteligentnych materiałów.

Jednym z takich materiałów, które przez wiele lat ulegały różnym modyfikacjom są drewno i tworzywa/kompozyty drzewne. Realizowane są liczne prace związane z modyfikacją drewna w celu zniwelowania jego wad jak hydrofilowość, palność, czy odporność na czynniki biologiczne. Dotychczas, w literaturze nie opisano jednak możliwości wytwarzania aktywnych powłok z CNM (*carbon nanomaterials*) na powierzchni drewna. Badania te są nowatorskie.

W ramach rozprawy doktorskiej badano komercyjnie dostępne nanomateriały węglowe, skupiając się na tych, których produkcja jest możliwa w skali przemysłowej. Dodatkowo, jako materiały referencyjne wykorzystano sadzę techniczną.

W pracy jako podłoża dla CNM wykorzystano różne gatunki drewna: balsem, sosnę, dąb, brzozę, buk oraz topolę. Badania te rozszerzono stosując rozwłóknione drewno i wióry drzewne oraz inne materiały celulozowe. Wióry drzewne pokryte CNM zostały, także wykorzystane do wytworzenia modyfikowanej płyty wiórowej. Badania przeprowadzono, także stosując różne inne tworzywa drzewne takie jak płyty MDF (*medium density fibreboard*) i HDF (*high density fibreboard*) płyty o wiórach orientowanych OSB (*oriented strand board*) oraz sklejkę.

W badaniach w ramach rozprawy doktorskiej wykorzystano trzy rodzaje zawiesin CNM, wodną z dodatkiem surfaktantu jonowego, zawiesinę w lotnym związku organicznym oraz zawiesinę z dodatkiem polimeru stabilizującego tj. polimetakrylanu metylu. W zależności od rodzaju zawiesiny zastosowano różne techniki nanoszenia warstw: nanoszenie zanurzeniowe, nanoszenie z kropli, nanoszenie natryskowe lub sitodruk.

Badania w ramach niniejszej pracy doktorskiej koncentrowały się na określeniu właściwości fizykochemicznych drewna, bawełny i ich pochodnych, pokrywanych wybranymi materiałami węglowymi. Następnie, konsekwentnie zostały rozwinięte o badania dotyczące właściwości elektrycznie aktywnych powłok CNM na powierzchni drewna, w celu określenia ich potencjalnych zastosowań jako czujników (zależności temperatury i siły nacisku) oraz elementów grzewczych zintegrowanych z powierzchnią drewna. Zakres badań obejmował wybór metod nanoszenia i wykonanie powłok z CNM,

charakteryzację powierzchni metodami mikroskopowymi, określenie zwilżalności powierzchni, palności materiałów zmodyfikowanych CNM oraz wyznaczenie właściwości elektrycznych i elektrotermicznych warstw CNM na podłożach z drewna i materiałów drewnopochodnych.

Jednym z ważniejszych osiągnięć uzyskanych w pracy jest wykazanie, że jednorodna warstwa CNM hydrofobizuje powierzchnię drewna bez względu na jego gatunek, chropowatość powierzchni czy skład chemiczny. Do tej pory nie przeprowadzono takich badań wskazujących na możliwość wykorzystania CNM jako środka hydrofobizującego drewno i materiały drewnopochodne, są to badania pionierskie. Doktorant pokazał możliwości wytworzenia jednorodnej, wytrzymałej mechanicznie warstwy CNM na powierzchni drewna, bez użycia polimerów wiążących. Wykorzystując mikroskopie fluorescencyjną i elektronową oraz pomiar kąta zwilżania zobrazował jednorodność pokrycia CNM na powierzchni drewna.

Następnie Doktorant wykorzystał metodykę opracowaną dla hydrofobizacji drewna do hydrofobizacji włókien i wiórów drzewnych za pomocą nanomateriałów węglowych wykorzystując je do wytworzenia hydrofobowych sączków do usuwania substancji oleistych z powierzchni wody. Rozwiązanie to jest całkowicie nowatorskie i zostało zgłoszone do Urzędu Patentowego .

W celu określenia wpływu CNM na palność drewna i tworzyw drzewnych Doktorant wybrał metodę rury do spalań wg. Metza, oraz metodę kalorymetru ubytku masy. Uważam, że Doktorant wybrał nie odpowiednie metody badawcze. Nie mogę się zgodzić, że pokrycie wiórów drzewnych warstwą CNT powoduje częściowe obniżenie ich palności. Analizując krzywe Heat Release Rate (HRR) przedstawione w publikacji ( Łukawski, Drewno 2019- Rysunek 2) zaobserwować można identyczny przebieg krzywych. Wykazane różnice są tylko w granicach błędu badawczego. Pierwszy peak na krzywej HRR oznacza zapłon nawet o 4 sekundy wcześniejszy od drewna nie pokrytego CNM, następnie obserwujemy na obu krzywych wyraźne spowolnienie procesu spalania, co jest oczywiste dla spalania drewna w wyniku wytwarzania warstwy węgla drzewnego. Następnie w obu przypadkach jednakowo, w wyniku przenikania ciepła w głąb warstwy drewna następuje wtórny zapłon, co przedstawia drugi pik na krzywej HRR. W dalszych badaniach Doktorant moim zdaniem powinien zastosować inne metody np. badania termogravimetryczne lub badania w kalorymetrze stożkowym, który jest bardziej dokładny od kalorymetru ubytku masy.

Dodatek CNM do bezpośrednio wytwarzanych płyt wiórowych nie wpłynął również na zmianę właściwości mechanicznych płyt, w dalszych badaniach sugerowałabym dodatek CNM do żywicy klejowej.

Doktorant w ramach niniejszej rozprawy doktorskiej wytworzył również szereg funkcjonalnych pokryć CNM na powierzchni drewna. W pracy [Lukawski, Composites A 2019] Doktorant przedstawił wyniki badań z zastosowaniem pasty (zawiesiny CNT w związku organicznym stabilizowanym polimerem). Stosując wybrane zawiesiny CNM możliwe było wytworzenie pokryć o różnych właściwościach. Uzyskane pokrycia z CNT były elektroprzewodzące, dlatego Doktorant sprawdził ich potencjał aplikacyjny jako czujników lub elementów grzewczych,

Na podstawie wyników badań przeprowadzonych w ramach rozprawy doktorskiej, po raz pierwszy zaproponowano wykorzystanie elektrycznie przewodzących warstw CNM do uzyskania warstw aktywnych, w tym elementów grzewczych i wielofunkcyjnych czujników zintegrowanych z drewnem.

Reasumując w badaniach prowadzonych w ramach recenzowanej rozprawy doktorskiej określono wpływ pokrycia CNM na zmianę właściwości fizykochemicznych drewna, bawełny i ich pochodnych. Przeprowadzone badania pozwoliły na pokazanie możliwości wykorzystania niezwykłych właściwości CNM, takich jak hydrofobowość, stabilność termiczna, wysokie przewodnictwo elektryczne i aktywność chemiczna, w odniesieniu do materiałów drewnopochodnych, w ich praktycznych i codziennych zastosowaniach oraz w technologii drewna. Proponowane rozwiązania mogą nie tylko zniwelować podstawowe problemy technologiczne, zdolność do wchłaniania wody, lecz dodatkowo wprowadzić całkowicie nowe funkcjonalności, które wcześniej nie były rozważane w kontekście tych materiałów.

### **Uwagi ogólne**

Należy wspomnieć, że Doktorant w dorobku naukowym posiada także inne artykuły posiadające współczynnik wpływu impact factor (IF), znajdujące się w bazie JCR, których jest współautorem, poza tymi które stanowią przedmiot rozprawy doktorskiej oraz dwa zgłoszenia patentowe i jedną monografię.

Oceniając całość pracy naukowej doktoranta należy podkreślić, że Doktorant jest już doświadczonym badaczem, kierował trzema grantami badawczymi oraz w trzech innych uczestniczył. Wyniki badań prezentował na 11 konferencjach, sympozjach czy warsztatach naukowych. Również odbył trzy staże naukowe w tym dwa, trzymiesięczne miesięczne w ośrodkach zagranicznych.

## Podsumowanie

Wysoko oceniam pod względem merytorycznym napisane przez mgr inż. Damiana Łukawskiego opublikowane oryginalne prace twórcze i załączony komentarz w języku polskim. Należy podkreślić, że dyskusja wyników w ocenianych pracach jest bardzo dobrze napisana, Doktorant szczegółowo omówił uzyskane wyniki na tle dostępnych pozycji literaturowych

Uzyskane przez Doktoranta wyniki zasługują na zainteresowanie i uwagę badaczy zajmujących się tematyką zastosowania nanotechnologii do wytwarzania inteligentnych produktów drzewnych

Uważam, że otrzymane przez mgr inż. Damiana Łukawskiego wyniki badań, stanowiące przedmiot rozprawy doktorskiej, z pewnością wniosą nowe informacje dla współczesnej inżynierii materiałowej w tym i technologii drewna i rozszerzą możliwości wykorzystania wybranych materiałów kompozytowych w nowych rozwiązaniach aplikacyjnych, między innymi jako elementów elektrycznie aktywnych.

Pragnę równocześnie podkreślić, że zawarte w recenzji nieliczne komentarze i sugestie nie pomniejszają wartości merytorycznej pracy.

## Wnioski końcowe

W mojej ocenie rozprawa mgr inż. Damiana Łukawskiego spełnia wszystkie wymagania ustawy o stopniach i tytułach naukowych. Na tej podstawie wnoszę do Rady Wydziału Inżynierii Materiałowej i Fizyki Technicznej, Politechniki Poznańskiej o przyjęcie przedstawionej rozprawy doktorskiej i dopuszczenie mgr inż. Damiana Łukawskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Biorąc pod uwagę nakład pracy Doktoranta i włączenie szeregu metod badawczych do poznania właściwości drewna i materiałów drewnopochodnych pokrytych nanomateriałami węglowymi oraz ze względu na nowatorstwo wyników badań wnioskuję o wyróżnienie pracy.

Dr hab. Maria Władysław-Przybylak, prof. ITD.