Poznań, 12.11.2019 r.

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

RECENZJA

rozprawy doktorskiej Pani mgr Joanny Siudy
pt. *„Charakterystyka oddziaływań chemicznych trialkoksysilanów z materiałem lignocelulozowym na przykładzie drewna dębu (Quercus spp.) w zależności od zmiennych warunków przebiegu reakcji"*

przygotowana
na zlecenie Dziekana Wydziału Technologii Drewna
Uniwersytetu Przyrodniczego w Poznaniu
WTD-4000-4/2017 z dnia 11 września 2019 r.

Rozprawa doktorska Pani mgr Joanny Siudy została zrealizowana na Wydziale Technologii Drewna Uniwersytetu Przyrodniczego w Poznaniu pod kierunkiem prof. dr hab. Bartłomieja Mazeli uznanego specjalisty w zakresie badań związanych z konserwacją drewna.

Tytuł przedstawionej do recenzji rozprawy doktorskiej *„Charakterystyka oddziaływań chemicznych trialkoksysilanów z materiałem lignocelulozowym na przykładzie drewna dębu (Quercus spp.) w zależności od zmiennych warunków przebiegu reakcji"* w pełni oddaje treść rozprawy. Tematyka badawcza dysertacji wiąże się z charakterystyką odziaływań trialkoksysilanów z drewnem i jego głównymi składnikami strukturalnymi, w zależności od zmiennych warunków środowiska reakcji. Podjęta tematyka, jest bardzo aktualna i zgodna z obecnymi nurtami badawczymi, budzącymi duże zainteresowanie różnych ośrodków badawczych na całym świecie. Idealnie wpisuje się w nurt nauki, który poszukuje nowych metod modyfikacji drewna, wykorzystywanych między innymi w konserwacji drewna zabytkowego i archeologicznego. Wpisuje się także w najnowsze strategie Unii Europejskiej takie jak *Europa zrównoważona surowcowo, zrównoważone produkty czy gospodarka o obiegu zamkniętym.* Zastosowanie i wykorzystanie związków krzemoorganicznych do ochrony, konserwacji i modyfikacji drewna, jest przedmiotem szerszych badań, realizowanych w Instytucie Chemicznej Technologii Drewna UP w Poznaniu.

Oceniana rozprawa doktorska została przedstawiona na 104 stronach maszynopisu. Struktura pracy jest klasyczna. Główna cześć pracy podzielona jest na 8 rozdziałów, 8 podrozdziałów oraz 16 dalszych podrozdziałów. Rozdziały, podrozdziały i dalsze podrozdziały posiadają odpowiednie adekwatne tytuły w prawidłowy sposób charakteryzujące zawarte w nich treści, napisane poprawną polszczyzną. Kolejność rozdziałów jest właściwa. Pierwszy element pracy to *Wstęp*, a kolejny *Przegląd literatury*. Dalsze rozdziały stanowią *Cel i zakres pracy, Część eksperymentalna, Omówienie wyników*. Koniec pracy obejmują *Podsumowanie i wnioski, Spis literatury i streszczenie zarówno w języku polskim jak i angielskim*. Ponadto do pracy dołączony został na początku *Wykaz skrótów* i na końcu *Aneks widm*.

Szczegółowe wyniki zaprezentowano w 18 tabelach, 2 wykresach, 16 rysunkach umieszczonych w środku w pracy oraz 45 rysunkach zamieszczonych w rozdziale pt. *Aneks Widm*. Pod tym względem praca ma poprawny i typowy dla dysertacji naukowych opisujących badania eksperymentalne układ. *Uwaga: tabela 18* występuje dwa razy na str 65 pt. *Dokumentacja fotograficzna pyłu drzewnego w formie sprasowanych pastylek poddanych nawilżaniu w czasie 4 i 20 h* oraz na str 67 pt . *Stopień kurczenia w kierunku poprzecznym Bcs oraz stabilność wymiarowa ASE dla różnych metod impregnacji z wykorzystaniem MTMOS.*

Pierwszy rozdział (3 strony) zatytułowany *„Wstęp"* zawiera wprowadzenie i uzasadnienie wyboru tematyki pracy. Jedną z metod modyfikacji drewna, mających na celu zmniejszenie jego hydrofilowego charakteru a przez to poprawę jego stabilności wymiarowej jest silanizacja. W *Science-Direct* po wpisaniu haseł *„Wood + silanization"* pojawia się ponad 1300 publikacji a wpisaniu *„Wood+TEOS (tetraetoksysilan)"* pojawia się 3989 publikacji. Widać zatem, że zainteresowanie wykorzystaniem silanów w aspekcie ochrony drewna jest bardzo duże. Pomimo wzrostu zainteresowania wykorzystaniem silanów w ochronie drewna, mechanizmy reakcji pomiędzy drewnem, a związkami krzemoorganicznymi nie są wystarczająco poznane, w szczególności, gdy w grę wchodzą zmienne warunki reakcji – stwierdza Doktorantka i powołuje się na publikacje z roku 2003, 2004, 2007 i tylko jedną z 2017 jej promotora. Brakuje mi tutaj powołania się na dwie prace przeglądowe *Mai, C., Militz, H. (2004a): Modification of wood with silicon compounds. Inorganic silicon compounds and sol-gel system: a review. Wood Science and Technology, 37(5), 339-348* oraz *Mai, C., Militz, H. (2004b): Modification of wood with silicon compounds. Treatment systems based on organic silicon compounds - a review. Wood Science and Technology, 37(6), 453-461,* które doktorantka zna oraz najnowsze publikacje pana prof. Hieronima Maciejewskiego i jego zespołu opisujące mechanizmy reakcji pomiędzy celulozą a silanami.

Następnie na 10 stronach (str 12 – 21) mgr Joanna Siudy dokonała przeglądu literatury. W syntetyczny i uporządkowany sposób nakreśla ona obszar wiedzy będący podstawą podjęcia zadań badawczych zaprezentowanych w ocenianej dysertacji. Doktorantka porusza w nim kilka istotnych aspektów, między innym przedstawiła powszechnie znany schemat tworzenia wiązań pomiędzy alkoksysilanami i drewnem. Przedstawiła proces silanizacji drewna, który polega na wprowadzeniu związków krzemoorganicznych do tkanki drzewnej i utworzeniu w niej wiązań kowalencyjnych pomiędzy grupami hydroksylowymi celulozy i ligniny, a zhydrolizowanymi silanami. W pierwszym etapie reakcji ma miejsce hydroliza alkoksysilanów. W dalszym stadium reakcji dochodzi do utworzenia wiązań wodorowych, z których mogą powstawać wiązania kowalencyjne pomiędzy produktem reakcji hydrolizy, a grupami hydroksylowymi obecnymi w drewnie. Ważnym czynnikiem wpływającym na kinetykę silanizacji jest między innymi odczyn pH roztworu reakcyjnego - środowisko kwasowe sprzyja procesowi hydrolizy, zaś zasadowe procesowi kondensacji.

Na stronie 13 ostatni akapit doktorantka pisze, że *„Wątpliwa może wydawać się trwałość silanizacji drewna, szczególnie wtedy gdy nie dochodzi do utworzenia wiązań kowalencyjnych na drodze reakcji hydrolizy i kondensacji pomiędzy alkoksysilanem z grupami hydroksylowymi drewna „* . Proszę wyjaśnić w jakich warunkach *ma nie dochodzić do utworzenia wiązań kowalencyjnych na drodze reakcji hydrolizy i kondensacji* o których pisze autorka na stronie 13?

Doktorantka pisze, że brakuje informacji na temat trwałości tego typu wiązań. Czy znane są Doktorantce najnowsze publikacje przedstawiające mechanizmy reakcji pomiędzy włóknami naturalnymi (celulozą) a związkami krzemoorganicznymi publikowane przez zespół prof. dr hab. Hieronima Maciejewskiego z PPNT. Czy widzi doktorantka podobieństwo między mechanizmami reakcji związków krzemoorganicznych z drewnem a z włóknami naturalnymi?

Związki krzemoorganiczne zawierające grupy alkoksylowe, mogą ulegać reakcji hydrolizy. Aby przyspieszyć i zwiększyć wydajność reakcji, można zastosować katalizatory w postaci związków kompleksowych lub kwasów. Przykładem takich rozwiązań są między innymi: acetyloacetonian glinu, acetyloacetonian chromu (III), kompleksy sec-butanolanu glinu, kwas octowy, kwas solny.

Innym rozwiązaniem zastosowanym w celu katalizowania reakcji hydrolizy wybranych alkoksysilanów jest zastosowanie ß-diketonów metali. Ze względu na fakt, iż acetyloacetonian glinu sprawdził się w literaturze jako katalizator hydrolizy metylotrimetoksysilanu (MTMOS), doktorantka podjęła próbę wykorzystania tego związku do katalizowania silanizacji celulozy, ligniny i drewna w obecności wspomnianego metylotrimetoksysilanu (MTMOS).

Celuloza nie jest wysoce reaktywna wobec grup alkoksylowych obecnych w alkoksysilanach. Jednak niewielka ilość wody związanej, obecnej w materiale celulozowym, może prowadzić do reakcji hydrolizy grup alkoksylowych, a tym samym zwiększać powinowactwo związków krzemoorganicznych do reagowania z grupami hydroksylowymi celulozy. Aby doszło do utworzenia wiązań pomiędzy celulozą i alkoksysilanem, wymagana jest jego uprzednia hydroliza do silanolu, który jest bardziej reaktywny względem grup hydroksylowych celulozy niż sam alkoksysilan.

Z chemicznego punktu widzenia, celuloza i lignina są polimerami, które odgrywają kluczową rolę w chemicznej modyfikacji drewna. Wspomniane polimery, ze względu na swoją budowę, charakteryzują się zróżnicowaną reaktywnością. Na wydajność reakcji silanizacji mają również wpływ m.in.: wilgotność materiału, obecność katalizatorów, pH, typ związków krzemoorganicznych oraz rozpuszczalników. Zwiększenie wydajności reakcji hydrolizy alkoksysilanów przy użyciu katalizatorów oraz doborze odpowiedniego pH, może przyczynić się do utworzenia trwałych wiązań pomiędzy celulozą bądź ligniną z alkoksysilanami. Suche materiały lignocelulozowe, w tym drewno o niskiej wilgotności, są mało reaktywne w stosunku do grup alkoksylowych obecnych w alkoksysilanach.

Pani mgr Joanna Siudy porusza w swojej dysertacji problem trwałości powstałych wiązań pomiędzy alkoksysilanami a drewnem, tj. jego głównymi składnikami strukturalnymi (celulozą i ligniną) w kontekście warunków reakcji, które mogą sprzyjać lub utrudniać tworzeniu wiązań. Skutkiem utworzenia trwałych wiązań może być obniżenie hydrofilowości oraz zwiększenie stabilności wymiarowej impregnowanego drewna. Rozwiązanie przedstawionego problemu badawczego jest istotne z utylitarnego punktu widzenia, w aspekcie ochrony i konserwacji drewnianych zabytków. Doktorantka uznała, że udowodnienie hipotezy badawczej możliwe będzie w przypadku, gdy oddziaływania chemiczne pomiędzy alkoksysilanami a drewnem, zostaną scharakteryzowane na przykładzie podstawowych komponentów strukturalnych drewna, tj. odrębnie dla celulozy i ligniny.

Rozdział trzeci „Cel i zakres pracy" trafnie koresponduje z tematem pracy. Jest zapisany poprawnie i w sposób logiczny. Głównym celem pracy Pani mgr Joanny Siudy była ocena skuteczności procesu silanizacji celulozy i ligniny oraz drewna. Ocenę skuteczności procesu sylanizacji dokonano poprzez analizę chemiczną produktów reakcji hydrolizy alkoksysilanów użytych do modyfikacji surowców wyjściowych, z uwzględnieniem zmiennych warunków reakcji. Zakres obejmował celulozę, ligninę i drewno, dwa rodzaje alkoksysilanów jako czynnik modyfikujący (tj. MTMOS i TEMOS) oraz dwa rodzaje katalizatorów, zapewniających odmienne mechanizmy reakcji i zmienne parametry wilgotności w trakcie sezonowania. Dodatkowo Doktorantka rozszerzyła cel główny badań o cel utylitarny czyli ocenę trwałości modyfikacji drewna archeologicznego pod kątem zabiegów konserwatorskich, ukierunkowanych na jego stabilizację wymiarową.

Część eksperymentalną (rozdział czwarty) podzielono na trzy podrozdziały: 4.1 Materiały (3 strony), 4.2 Metody (6 stron) , 4.3 Właściwości fizyczne drewna. (6 stron)

W podrozdziale 4.1 Materiały, w krótki sposób scharakteryzowano materiał badawczy, wyjaśniając przyczynę zastosowania rodzaju poszczególnych materiałów. Do badań wytypowano celulozę (Sigma Aldrich), ligninę Kraft (Sigma Aldrich), która ma zbliżony do neutralnego odczyn chemiczny, twardzielowe drewno dębowe oraz do badań stabilności wymiarowej dębowe drewno archeologiczne (bielaste i twardzielowe).

Do modyfikacji celulozy, ligniny i drewna doktorantka wytypowała metylotrimetoksysilan (MTMOS) i metylotrietoksysilan (TEMOS) i dalej dodaje, że związki te zawierały w swojej budowie łańcuch węglowy oraz grupy alkoksylowe – jest to błędne sformułowanie, gdyż związki te nie mają łańcucha węglowego tylko jedną grupę metylową. Substancje te zostały wybrane przede wszystkim ze względu na ich znane z literatury, właściwości pozwalające zwiększyć hydrofobowość i stabilność wymiarową impregnowanego drewna oraz ze względu na małe rozmiary cząstek, co gwarantowało efekt impregnacji. Rozmiary pojedynczej cząsteczki były na tyle niewielkie, że zgodnie z literaturą mogły wbudowywać się w strukturę ściany komórkowej drewna, a następnie ją usieciowić.

Wytypowano również dwa rozpuszczalniki: alkohol etylowy i metylowy. Ich wybór był podyktowany rodzajem związków krzemoorganicznych, które zawierały w swojej strukturze zarówno grupy metoksylowe, jak i etoksylowe. Działanie to miało na celu kontrolowanie ewentualnego wpływu reakcji transestryfikacji na reakcję silanizacji tj. wymiany grup alkoksylowych pochodzących od alkoksysilanów na grupy alkoksylowe pochodzące od rozpuszczalnika.

Jako katalizator reakcji silanizacji wykorzystano acetyloacetonian glinu ($Al(acac)_3$) oraz kwas octowy (AcOH).

Ponadto do badań stabilności wymiarowej Doktorantka wykorzystała mokre drewno archeologiczne. Dębowe drewno archeologiczne było przedmiotem wcześniejszych badań wykonywanych w Instytucie Chemicznej Technologii Drewna w toku, których ustalono jego wiek na X-XI wiek n.e. Do badań wykorzystano część twardzielową oraz bielastą.

W rozdziale 4.2 Doktorantka opisuje Metody badań. Na rysunku 10 w podrozdziale 4.2.1 Autorka przedstawia *Schemat blokowy badań wykonanych w pracy w obrębie silanizacji celulozy i ligniny oraz analizy otrzymanych produktów*. Nie zrozumianym jest dla mnie dlaczego Doktorantka nie ujęła na tym schemacie silanizacji pyłu drewna dębowego, który był przedstawiony na rysunku 7 jako materiał badawczy oraz, że silanizację drewna oraz charakterystykę chemiczną produktów silanizacji drewna omawia w oddzielny podrozdziałach.

Również na stronie 27 w Tabeli 1 *Skład mieszanin reakcyjnych brak przykładów modyfikacji pyłu drewna dębowego* – dlaczego drewno przedstawione jest oddzielnie. ?

Autorka w celu zweryfikowania trwałości utworzonych wiązań, zmodyfikowaną celulozę oraz ligninę poddała wymywaniu wodą destylowaną. Próbki poddane wymywaniu były modyfikowane w układzie MTMOS/EtOH (metylotrimetoksysilan w etanolu). W tabeli 2 przedstawiono wykaz próbek poddanych wymywaniu. Zdolność silanizowanej celulozy do hydrolizy była podstawą postawienia przez Autorkę hipotezy, iż istnieje prawdopodobieństwo samoczynnego kontynuowania procesu silanizacji podczas sezonowania tego surowca w zmiennych warunkach wilgotnościowych. Skoro celuloza była mieszana wraz z kompozycją modyfikującą należy przypuszczać że grupy etoksylowe i metoksylowe uległy w tym czasie hydrolizie. Czy autorka ma na myśli dalszą hydrolize czy kondensacje wiązań Si-O-Si podczas sezonowania?

Do silanizacji drewna w postaci pyłu drzewnego wykorzystano mieszaniny alkoksysilanu, alkoholu i katalizatora. Skład mieszanin wykorzystanych do modyfikacji drewna przedstawiono w Tabeli 3. Czy autorka próbowała dodać do kompozycji modyfikującej wody w celu ułatwienia inicjacji procesu

hydrolizy, jeżeli tak jaki to miało wpływ? Autorka zastosowała bardzo duże 50% stężenie MTMOS (metylotrimetoksysilanu), czym to było podyktowane?

Rozdział 5 „Omówienie wyników" zawarty jest na 30 stronach i stanowi najobszerniejszą część pracy. Zawiera on 4 podrozdziały : 5.1 Reaktywność Celulozy, 5.2 Reaktywność Ligniny, 5.3 Reaktywność drewna, 5.4 Właściwości fizyczne drewna

Analizując omówienie wszystkich wyników chciałabym zwrócić uwagę na następujące wątpliwości, które nasunęły mi się podczas lektury

1. Na stronie 37 Autorka pisze, że celuloza suszona w podwyższonej temperaturze charakteryzowała się niższą wilgotnością niż klimatyzowana w eksykatorze i że, spowodowane to było szybszym odparowaniem rozpuszczalnika, alkoksysilanu oraz zmniejszoną higroskopijnością. Uważam jednak że alkoksysilan podczas suszenia powinien pozostać na powierzchni drewna, co autorka ma na myśli pisząc o jego odparowaniu?
2. Na wykresie 1 na stronie 38 przedstawiono wilgotność silanizowanej celulozy i ligniny w poszczególnych wariantach, uwzględniających warunki klimatyzowania próbek. Zauważyć można, że w zasadzie wszystkie próbki ligniny po modyfikacji wykazują większa wilgotność nie tylko te modyfikowane $Al.(acan)_3$ (acetyloacetonianem glinu). Dlaczego zdaniem autorki również próbki katalizowane kwasem octowym wykazują wyższą wilgotność?
3. W tabeli 5 na stronie 39 przedstawiono porównanie stosunku intensywności pasm $Si\text{-}CH_3$ dla silanizowanej celulozy w różnych warunkach. Autorka, na podstawie stosunku intensywności pasm stwierdziła, iż próbki sezonowane w eksykatorze, gdzie wilgotność powietrza wynosiła 20-30%, charakteryzowały się większą efektywnością silanizacji w porównaniu z suszonymi w podwyższonej temperaturze i wyciągnęła wniosek, że przyczyną takiego zjawiska była najprawdopodobniej kontynuacja silanizacji, która to mogła zajść z większą efektywnością w warunkach sezonowania. Proszę mi to wyjaśnić. Mam wątpliwość, skoro próbki były silanizowane w tych samych warunkach, dokładnie taka sama ilość prekursora krzemionki powinna się związać z drewnem. Dalszy proces silanizacji może mieć wpływ na obecność grup $–O\text{-}CH_3$ ale nie $\text{-}Si\text{-}CH_3$. Grupy $\text{-}Si\text{-}CH_3$ nie biorą udziału w procesie silanizacji, dlaczego ich ilość miałaby ulegać zmianie w efekcie kontynuowania procesu silanizacji?
4. Na stronie 40 w ostatnim akapicie Doktorantka pisze, ze w badaniach wykorzystano TEMOS oraz MTMOS, a reakcje prowadzono w etanolu bądź metanolu. Oba alkoksysilany zawierały w swojej budowie łańcuchy węglowe oraz grupy alkoksylowe - nie ma w tych związkach łańcuchów węglowych są tylko grupy - CH_3 metylowe.
5. Autorka na załączonych widmach FT-IR (w Aneksie Widm) nie zamieściła wartości liczbowych pasm charakterystycznych dla celulozy oraz związków krzemoorganicznych co bardzo utrudnia ich analizę.
6. Strona 43 tabela 7 Autorka nie znormalizowała widm w związku z czym analiza ilościowa jest bardzo trudna. Na widmach pojawiają się ponadto dodatkowe pasma o których nie wspomina autorka, próbka modyfikowana metoksysilanem bez użycia katalizatora charakteryzuje się dodatkowym pasmem przy 2500, proszę o wytłumaczenie? Ponadto wszystkie widma próbek katalizowanych $Al.(acan)_3$ cechują się dodatkowym pasmem przy około 1650 którego nie ma w przypadku innych widm, poproszę o komentarz.
7. Autorka pisze że w efekcie modyfikacji drewna z zastosowaniem katalizatorów na widmie węglowym pojawiają się trzy nowe piki, natomiast po wymywaniu dwa z nich zanikają co świadczy o trwałości wiązania i odmyciu nie związanych cząstek związku krzemoorganicznego. Niestety mam

wątpliwość co do wysnutego przez doktorantkę wniosku. Analizując *widmo ^{13}C NMR celulozy silanizowanej MTMOS/EtOH Al.(acan)$_3$* na rys III widzimy, ze zakres widma sięga do poziomu – 30ppm i dlatego na poziomie –3,10ppm doktorantka prawidłowo zauważyła pik jak również przy sygnale 18,6ppm, natomiast doktorantka nie mogła zauważyć piku na poziomie – 3,10ppm dla *widmo ^{13}C NMR celulozy silanizowanej MTMOS/EtOH Al.(acan)$_3$ po wymywaniu* przedstawionego na rys VII gdyż zakres widma kończy się na 0 ppm , natomiast pik przy sygnale18,6 ppm jest widoczny. Proszę o komentarz.

8. Zamieszczanie widm NMR na których nic nie widać nie ma pasm, uważam za bezcelowe. Rys 17,18,21,22.
9. Strona 48 skoro w poprzednim rozdziale autorka argumentowała obecność pasm przed wymywaniem i ich zanik w efekcie wymywania, odmyciem nieskondensowanych cząstek związku krzemu, dlaczego w tym w tym przypadku argumentuje wzrost zawartości krzemu w ten sam sposób chociaż mechanizm jest odwrotny?

Na podstawie przeprowadzonych badan oraz szczegółowej analizy osiągniętych rezultatów Doktorantka dokonała podsumowania, rozdział 6 „Podsumowanie i wnioski" oraz wyciągnęła 8 wniosków. W opinii recenzenta nie budzą one wątpliwości są zapisane w sposób odpowiedni i stanowią cenny zbiór informacji będących bezpośrednim następstwem dobrze przemyślanej analizy wyników.

Dysertacja kończy się spisem dobrze dobranych pozycji bibliograficznych, na które składa się 87 artykułów.

Wśród metod zmniejszających hydrofilowy charakter drewna, ważną rolę odgrywa silanizacja. Doktorantka udowodniła w swoich badaniach, że nie bez znaczenia pozostaje kwestia warunków reakcji silanizacji, tj. obecność i rodzaj katalizatora, pH środowiska reakcji, czy zawartości wody w samym materiale. Szczególnym przypadkiem surowca lignocelulozowego jest drewno archeologiczne o zniszczonej strukturze anatomicznej i odmiennym względem drewna współczesnego, udziałem podstawowych składników strukturalnych ściany komórkowej.

Doktorantka poruszyła dwa powiązane ze sobą wątki badawcze: naukowy i utylitarny. Ten pierwszy dotyczył samego mechanizmu reakcji silanizacji drewna ze szczególnym uwzględnieniem jego podstawowych składników strukturalnych: celulozy i ligniny. Celem Doktorantki była ocena skuteczności procesu silanizacji w zależności od rodzaju silanu i katalizatora. Oceny tej Doktorantka dokonała przy pomocy analizy chemicznej FT-IR, 13C NMR, 29Si NMR, AAS produktów reakcji.

Drugi zaś wątek dotyczył możliwości wykorzystania silanizacji w konserwacji drewna archeologicznego, w kontekście jego stabilizacji wymiarowej. Wytypowany w toku analiz chemicznych optymalny wariant silanizacji, został zweryfikowany przez Doktorantkę między innymi poprzez wyznaczenie współczynnika stabilizacji wymiarowej drewna. W wyniku przeprowadzonych eksperymentów stwierdziła, że najwyższą efektywność silanizacji celulozy zapewnił metylotrimetoksysilan w obecności acetyloacetonianu glinu. Lignina zaś, zgodnie z postawioną hipotezą badawczą, nie wymagała obecności katalizatora. Większa reaktywność ligniny w porównaniu z celulozą, była spowodowana między innymi obecnością grup hydroksylowych przy ugrupowaniach fenolowych, które charakteryzowały się większą kwasowością niż w celulozie. Ponadto amorficzna struktura ligniny oraz rozmiar cząsteczki MTMOS sprzyjały dyfuzji czynnika silanizującego, w głąb zniszczonej tkanki drzewnej, w której dominował udział ligniny względem celulozy. Rozbudowany „szkielet krzemoorganiczny" zastępujący zdegradowaną tkankę zapewnił tym samym uzyskanie wysokiego współczynnika stabilizacji wymiarowej.

Proszę aby Doktorantka podczas publicznej obrony pracy odniosła się tylko do najważniejszych kwestii, gdyż większość uwag, pytań czy komentarzy wynika z obowiązku recenzenta, jakim jest ich wskazanie czy zaznaczenie, a z pewnością nie pomniejszają one wysokiej wartości merytorycznej ocenianej pracy.

Podsumowanie

Przedstawioną mi do recenzji pracę doktorską Pani Joanny Siudy, oceniłam przyjmując za główną podstawę spełnienie przez nią wymagań stawianych rozprawom doktorskim, biorąc pod uwagę następujące kryteria: wartość naukową rozprawy, oryginalność badań, zastosowane metody badawcze, poprawność redakcyjną rozprawy oraz trafność wnioskowania.

Stwierdzam, że wszystkie w/w kryteria zostały przez Panią mgr Joanne Siudy spełnione, zarówno te związane z trafnością wyboru tematyki rozprawy jak i wyborem metodyki rozwiązania problemu badawczego. Oceniając pracę w ujęciu edytorskim stwierdzam, że praca jest napisana poprawnym językiem i czyta się ją dobrze.

Biorąc pod uwagę tzw. stronę utylitarną, stwierdzam, że wyniki przeprowadzonych badań i ich analiza stwarzają możliwości wykorzystania silanizacji w konserwacji drewna archeologicznego, w kontekście jego stabilizacji wymiarowej.

W podsumowaniu chciałabym również stwierdzić, że temat rozprawy dał Doktorantce szansę wykazania się, że jest nie tylko wszechstronnie przygotowana do pracy naukowo-badawczej lecz także potrafi samodzielnie zrealizować segment analityczny, wraz z edycją dysertacji. Doktorantka wykazała się umiejętnością formułowania i rozwiązywania problemów naukowych, a także wiedzą metodyczną i umiejętności interpretacji wyników.

Niezależnie od pewnych zastrzeżeń i wątpliwości powstałych w trakcie studiowania rozprawy, mogę wyraźnie stwierdzić, ze według wszystkich powyżej analizowanych kryteriów moja ocena pracy doktorskiej jest pozytywna.

Stwierdzam zatem, że przedłożona mi do recenzji rozprawa Pani Joanny Siudym pt. *„Charakterystyka oddziaływań chemicznych trialkoksysilanów z materiałem lignocelulozowym na przykładzie drewna dębu (Quercus spp.) w zależności od zmiennych warunków przebiegu reakcji"* spełnia wszystkie wymogi ustawy z dnia 14 marca 2003 roku „o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule naukowym w zakresie sztuki (Dz. U. r 65, poz. 595 z 16.04.2003 r., wraz z późniejszymi zmianami) i wnioskuję do Wysokiej Rady Wydziału Technologii Drewna Uniwersytetu Przyrodniczego w Poznaniu o przyjęcie pracy i przeprowadzenie dalszych etapów przewodu doktorskiego.