

Prof. dr hab. inż. Anna Rudawska  
Katedra Informatyzacji i Robotyzacji Produkcji  
Wydział Mechaniczny  
Politechnika Lubelska

Lublin, dnia 30.09.2024 r.

## Recenzja

**rozprawy doktorskiej mgr inż. Henryka Szramowskiego  
p.t.: „Dobór składu i proporcji primera (podkładu), szczególnie  
substancji aktywnej, w celu zwiększenia aktywności  
powierzchniowej detali wykonanych z polipropylenu dla  
przemysłu motoryzacyjnego”**

**Dziedzina: nauki chemiczne**

Podstawą sporządzenia niniejszej recenzji jest pismo Pani Dziekan prof. dr hab. Iwony Łakomskiej z dnia 15 lipca 2024 roku dotyczące informacji na temat zwrócenia się Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Wydziału Chemii Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu z prośbą o przyjęcie funkcji recenzentki rozprawy doktorskiej mgra Henryka Szramowskiego pt.: „Dobór składu i proporcji primera (podkładu), szczególnie substancji aktywnej, w celu zwiększenia aktywności powierzchniowej detali wykonanych z polipropylenu dla przemysłu motoryzacyjnego”.

### 1. Hipoteza rozprawy

Hipoteza główna pracy doktorskiej zakłada, że możliwe jest zastąpienie chlorowanych poliolefin przez substancje niechlorowane w składzie primera i uzyskanie zbliżonej lub większej wytrzymałości na oddzieranie.

Zweryfikowanie przyjętej hipotezy wymagały zarówno głębokiej analizy teoretycznej omawianej problematyki, jak też przeprowadzenia przez Doktoranta wielu różnorodnych obszernych badań eksperymentalnych, których opis oraz rezultaty są zamieszczone w niniejszej rozprawie doktorskiej. Uzyskane wyniki przyczyniły się do pozyskania wiedzy

---

w określonej problematyce badawczej, co w dalszej konsekwencji pozwoliło na sformułowanie konkluzji na temat osiągnięcia postawionej w rozprawie hipotezy.

Ponadto uzyskane wyniki zostały wdrożone do praktyki przemysłowej, a zakończeniem prac wdrożeniowych były badania wytrzymałościowe na całych, zmontowanych częściach samochodowych produkowanych przez przedsiębiorstwo Maflow Plastics Poland, we współpracy z którym była realizowana prac doktorska w ramach programu „Doktorat wdrożeniowy”.

## **2. Zakres rozprawy**

Rozprawa jest dysertacją łączącą badania eksperymentalne oraz badania wdrożeniowe (związane z realizacją założeń programu „Doktorat wdrożeniowy”), a jej tytuł jest adekwatny do zawartych w niej treści. W rozprawie wyróżniono trzy obszary, do których zaklasyfikowano określone zadania problemowe, tj.: część badawcza, część wdrożeniowa oraz część porównawcza. W każdej części przeprowadzono, stosownie do założeń przyjętych części, obszerne prace eksperymentalne, przy czym część wdrożeniowa zawiera największą ilość badań i dotyczy prac wdrożeniowych w przedsiębiorstwie Maflow Plastics Poland w Ostaszewie Toruńskim.

Układ rozprawy jest przejrzysty. Składa się ona z ośmiu części, zawierających: wstęp, część literaturową przedstawiającą analizę stanu wiedzy dotyczącej omawianej problematyki rozprawy, cel i zakres badań, materiały i metody, część badawczą, część wdrożeniową, część porównawczą oraz wnioski.

Część pierwsza, przedstawiająca problematykę pracy, stanowi wstęp do dysertacji, którą zrealizowano w ramach programu „Doktorat wdrożeniowy”.

Drugi rozdział zawiera analizę aktualnego stanu literatury związanej z problematyką rozprawy i składa się z dziewięciu podrozdziałów w brzmieniu: główne pojęcia, teorie adhezji, kąt zwilżania, interpretacja kąta zwilżania, malowanie i klejenie poliolefin, wstępne przygotowanie powierzchni, podstawowa obróbka powierzchniowa, nakładanie primerów, mechanizm działania primerów. Rozdział ten przedstawia zagadnienia, stanowiące podstawę do opracowania metodyki badań pozwalającej na zrealizowanie zakresu pracy.

---

Trzeci rozdział rozprawy w brzmieniu: „Cel i zakres badań” przedstawia hipotezę rozprawy oraz zakres badań, wyodrębniając część badawczą, część wdrożeniową oraz część porównawczą. Zdefiniowano także problem technologiczny, istniejący w firmie Maflow Plastics Poland, który podjęto się rozwiązać podczas realizacji rozprawy doktorskiej w ramach programu Doktorat wdrożeniowy.

W czwartym rozdziale opisano materiały i metody. Dokonano charakterystyki następujących materiałów: podłoży do badań, taśm klejących, handlowo dostępnego modyfikowanego polipropylenu, handlowo dostępnych żywic polimerowych, polipropylenu używanego podczas chemicznej modyfikacji, monomerów i utleniaczy, rozpuszczalników oraz substancji dodatkowych. Wśród metod opisano: pomiar kąta zwilżania i obliczanie swobodnej energii powierzchniowej, spektroskopię całkowitego odbicia w podczerwieni (ATR-FTIR), analizę elementarną (CHN), skaningową mikroskopię elektronową (SEM), badania wytrzymałości na oddzierani (*peel* 180°), spektroskopię rentgenowską z dyspersją energii (EDX), mikroskopię sił atomowych (AFM) oraz badanie przyczepności powłoki lakierniczej.

Piąta część rozprawy dotyczy części badawczej, w której zawarto pięć rozdziałów (wraz z podrozdziałami), tj. modyfikację chemiczną ozonowanego polipropylenu, rodnikową funkcjonalizację 1 grama polipropylenu, rodnikową funkcjonalizację 5 gramów polipropylenu, charakterystykę produktów reakcji rodnikowych w skali 5 g polipropylenu, badania adhezyjne produktów rodnikowej funkcjonalizacji polipropylenu.

Część szóstą dotyczy prac wdrożeniowych, w którym to rozdziale dokonano charakterystyki substancji żrących oraz terpenów jako składników primerów, a także primerów na bazie funkcjonalizowanych poliolefin.

W części porównawczej (będącej siódmą częścią rozprawy) dokonano porównania 12 metod obróbki polipropylenu, przedstawiono zastosowanie primerów PP-g-MAH do innych podłoży oraz testy wytrzymałościowe na całych częściach samochodowych.

Ostatni rozdział ósmy zawiera wnioski sformułowane na podstawie realizacji poszczególnych części rozprawy doktorskiej.

Oceniana rozprawa doktorska składa się z 289 stron i zawiera 107 rysunków oraz 60 tabel. W rozprawie znajduje się również streszczenie w języku polskim, wykaz stosowanych w rozprawie skrótów i oznaczeń oraz materiały dodatkowe, przedstawiające zestawienie uzyskanych niektórych wyników badań. Uważam, że przygotowanie wykazu używanych

---

w rozprawie skrótów i oznaczeń zastosowanych w rozprawie są wskazane do usystematyzowania terminologicznego.

Cytowana literatura obejmuje 304 pozycji w postaci książek, artykułów, norm i innych źródeł, opracowanych zgodnie z kolejnością cytowania i obejmuje publikacje w języku polskim oraz pozycje zagraniczne w języku angielskim, opublikowane zarówno w ostatnich latach, jak i w nieco odległym od współczesności czasie, jednakże fundamentalne.

W zestawieniu literatury ujęto m.in. rocznik statystyczny przemysłu (poz. 1) oraz inne dokumenty (poz. 2, 264), źródła internetowe (poz. 53, 176, 262, 263, 289-292, 293), rozprawę habilitacyjną (poz. 67), rozprawy doktorskie (poz. 77, 129), pracę magisterską (poz. 189), patenty (poz. 132, 133, 220, 221, 222, 230, 231, 246) oraz normy (poz. 255, 261). W wykazie bibliografii znajdują się trzy publikacje (poz. 216, 282, 294) oraz zgłoszony wniosek patentowy (poz. 304), których współautorem jest Doktorant.

W rozprawie Doktorant nie ustrzegł się jednak pewnych nieścisłości i uproszczeń, które przedstawiono w punkcie 3 recenzji.

### **3. Ocena ogólna rozprawy**

Wstęp stanowi wprowadzenie do rozważanej tematyki rozprawy doktorskiej, w którym nakreślono obszar oraz przedmiot zainteresowań badawczych, tj. substancje proadhezyjne – primery (w postaci poliolefin) w zastosowaniach motoryzacyjnych.

Część literaturowa przedstawia problematykę związaną z tematyką rozprawy, która jest niezbędna zarówno do poznania istoty analizowanych zagadnień w części badawczej, wdrożeniowej oraz porównawczej, jak również opracowania właściwego planu prac eksperymentalnych i wdrożeniowych. Informacje dotyczące teorii adhezji, kąta zwilżania i jego interpretacji, czy też charakterystyka metod pomiarów kąta zwilżania oraz określania wartości swobodnej energii powierzchniowej stanowią podstawę do przyjęcia poprawnej metodyki badania właściwości adhezyjnych analizowanych materiałów proadhezyjnych – primerów. Opis właściwości, rodzajów (m.in. polipropylen), zastosowania w motoryzacji, w tym klejenia i malowania poliolefin oraz przygotowania ich powierzchni pozwolił na przybliżenie cech tych tworzyw polimerowych, które, jak podaje Autor, stanowią blisko 50% wszystkich tworzyw polimerowych w budowie samochodów. Informacje dotyczące przygotowania powierzchni, zwłaszcza zalecanych dla tworzyw polimerowych (w tym poliolefin), takich jak aktywacja chemiczna, aktywacja elektrochemiczna, czy też aktywacja

---

promieniowa, koronowa, plazmowa, laserowa i promieniowaniem UV, a także nakładanie primerów, przedstawiło problematykę właściwości powierzchni tworzyw polimerowych po określonych sposobach przygotowania powierzchni i konieczności właściwego doboru sposobu przygotowania powierzchni uwzględniając potrzebę osiągnięcia jak najkorzystniejszych cech powierzchni tworzyw polimerowych, przede wszystkim w aspekcie procesu klejenia i malowania.

Część literaturowa, która stanowi blisko jedną trzecią objętości manuskryptu rozprawy doktorskiej, została przygotowana w poprawny sposób, gdyż przedstawia zagadnienia, będące podstawą do realizacji dalszych części pracy. Jednakże moim zdaniem zabrakło pewnego podsumowania tej części wskazując na konkretne wnioski, przyczyniające się do określenia celu/ów i zakresu badań.

Trzeci rozdział rozprawy „Cel i zakres badań” jest związany z realizacją rozprawy doktorskiej w ramach programu Doktorat wdrożeniowy we współpracy z przedsiębiorstwem Maflow Plastics Poland. W rozdziale tym przedstawiono problem technologiczny istniejący w przedsiębiorstwie, polegający m.in. na odklejaniu szyb od wyprasek polipropylenowych za pośrednictwem dwustronnej piankowej taśmy pokrytej klejem akrylowym. W tej części przedstawiono, że „hipoteza główna pracy doktorskiej zakłada, że możliwe jest zastąpienie chlorowanych poliolefin przez substancje niechlorowane w składzie primera i uzyskanie zbliżonej lub większej wytrzymałości na oddzieranie”. Jednakże dopiero w części badawczej Doktorant przedstawił hipotezę rozprawy zamieszczoną w Indywidualnym Planie Badawczym w brzmieniu: „Degradacja ozonowa polipropylenu, poprzez powstanie większej ilości centrów rodnikowych, zwiększy zdolność do reaktywnego szczepienia tego polimeru przy użyciu bezwodnika maleinowego i kwasu akrylowego”. Moim zdaniem Doktorant powinien przedstawić konkretną hipotezę rozprawy w trzecim rozdziale, wspomnieć o tym, że rozprawa jest ściśle związana z realizacją zadań zamieszczonych w Indywidualnym Planie Badawczym, który został przedstawiony podczas realizacji studiów w ramach Szkoły Doktorskiej oraz w ramach programu Doktorat wdrożeniowy i przedstawić plan badań, w celu weryfikacji założonej hipotezy. Jest to nieco chaotyczna koncepcja przedstawienia głównych założeń rozprawy w postaci hipotezy czy też planu badań.

Dodatkowo tytuł rozdziału trzeciego wskazuje, że powinien być zamieszczony cel badań, jednakże nie został ten cel literalnie wskazany. Doktorant przedstawia, że pomysłem na rozwiązanie problemu odklejających szyb jest przygotowanie kompozycji podkładu

---

adhezyjnego, który także będzie miał zastosowanie także w procesach klejenia i malowania oraz którego skład będzie możliwy do dostosowania do nowych warunków i nowych materiałów. Opisano także pewne etapy wyników przeprowadzonych prac doświadczalnych. W pracy wskazano trzy następujące części: część badawczą, część wdrożeniową oraz część porównawczą, krótko je charakteryzując. Nie mniej jednak moim zdaniem zabrakło przedstawienia konkretnego zakresu badań w poszczególnych częściach pracy, czego należałoby oczekiwać zapoznając się z tytułem rozdziału.

W czwartym rozdziale dokonano charakterystyki zastosowanych w rozprawie materiałów i metod badawczych. Pewnym mankamentem tego rozdziału jest brak szczegółowego przedstawienia szczegółowych metod i wykorzystania niektórych norm do określenia niektórych właściwości, dzięki czemu możliwa byłaby identyfikacja warunków przeprowadzania prób i ewentualne odtworzenie warunków eksperymentu w odniesieniu do innych materiałów w celu badań komparatywnych oraz wiarygodna Interpretacja porównawcza.

W tym rozdziale pojawiają się pewne nieścisłości terminologiczne oraz skróty myślowe. Doktorant powinien stosować wyrażenie „stop aluminium”, a nie „aluminium”, gdyż do testów wykorzystano stop aluminium EN AW-1050A. W przypadku charakterystyki różnych podłoży polimerowych (Tabela 15) powinny zostać określone rodzaje materiałów, a nie tylko nazwy handlowe. W odniesieniu do charakterystyki taśm klejących Doktorant wspominał o wytrzymałości kohezyjnej w/w taśm podczas testów. Jednakże nie jest doprecyzowana metodyka pomiaru tych taśm, gdyż zdanie sugeruje uzyskanie danych podczas testów, a dodatkowo przedstawiony jest znaczny zakres tej wytrzymałości, która podana jest w jednym przypadku taśmy w jednostce siły ([N]), a w przypadku drugiej taśmy została ona określona jako wytrzymałość na ścinanie 115-300 N/500 mm<sup>2</sup>. Te informacje powinny zostać doprecyzowane.

Opis metody pomiaru kąta zwilżania oraz obliczenia wartości swobodnej energii powierzchniowej jest niewystarczający i jest to słabsza część rozprawy. Nie przedstawiono warunków przeprowadzenia kąta zwilżania, tj. konkretnej wartości temperatury i wilgotności względnej, w tym ich rozrzutu, chropowatości powierzchni poprzez przedstawienie wybranego parametru chropowatości powierzchni, sztywności badanego materiału itp. Nie zamieszczono danych dotyczących: metody pomiaru kąta zwilżania, objętości kropli, odległości osadzania kropli cieczy pomiarowej na analizowanej powierzchni, a także

---

wymiarów i ilości zastosowanych próbek do tych badań oraz ilości kropli osadzanych na każdej próbce. Doktorant nie przedstawił informacji na temat rodzaju kąta zwilżania, który był mierzony (kąąt napływu, kąąt cofania?). Prawdopodobnie nie jest to równowagowy kąąt zwilżania, ze względu na warunki pomiarów (niezbyt szczegółowo sprecyzowane). Nie doprecyzowano, z jakich materiałów próbki poddano badaniom i czy dokonano określonego sposobu przygotowania ich powierzchni itp. Wymienione czynniki wpływają na pomiar i wartość kąta zwilżania, co w konsekwencji determinuje wartości swobodnej energii powierzchniowej i jej składowych zastosowanych w badaniach cieczy pomiarowych. Kolejna uwaga dotyczy braku danych dotyczących charakterystyki cieczy pomiarowych. Ponadto Doktorant wspomniał, że: „otrzymane wyniki kąta zwilżania uśredniono z 10 różnych lub 5-ciu zbliżonych rezultatów pomiarów pomiarowych”. Są to niezrozumiałe informacje, nieoparte żadnym wyjaśnieniem, czy metodyką pomiarów. Konieczne jest wyjaśnienie przedstawionego podejścia do wspomnianych pomiarów.

Ponadto w przypadku opisu pozostałych metod badawczych zabrakło szczegółowego opisu warunków pomiarów. Moim zdaniem nie jest wystarczający komentarz, że „wszystkie widma w podczerwieni dotyczące modyfikacji chemicznej zarejestrowano jednego dnia, co pozwoliło na zachowanie takich samych warunków pomiaru”. Konieczne jest podanie konkretnych danych. Podobna uwaga dotyczy braku precyzji sformułowań typu: „niewielką ilość materiału badawczego w formie proszku”; „próbki były prasowane do jednakowego wymiaru”. Nie zamieszczono informacji na temat ilości lub wymiarów oraz postaci próbek wykorzystanych w analizie elementarnej (CHN) oraz analizie mikroskopowej (SEM). Nie przedstawiono informacji dotyczących ilości zastosowanych próbek oraz ilości powtórzeń poszczególnych pomiarów.

Uwagi do opisu metodyki przeprowadzania badań wytrzymałościowych są podobne. Brak jest (w większości przypadków) informacji dotyczących ilości i wariantów próbek poddanych badaniom, przy czym w normie ASTM D903-98 zalecana ilość próbek połączeń klejowych jest podana. Nie są podane warunki przeprowadzania pomiarów, takie jak: temperatura i wilgotność. Brak jest doprecyzowania informacji na temat rodzaju części samochodowych oraz materiałów, z jakich je wykonano oraz sposobu przygotowania tych próbek. Nie przedstawiono parametrów technologicznych oraz konkretnej metody przygotowania powierzchni tych próbek. Doktorant wspomniał, że „oczyszczane podłoża powlekano primerem lub przygotowywano w inny sposób”. Nie zamieszczono zarówno szczegółowych

---

informacji związanych z technologią aplikacji primera na podłoże, jak i opisu innych sposobów przygotowania powierzchni. Nie zaprezentowano informacji na temat ilości wariantów podłoży i ilości wariantów przygotowania powierzchni (w tym rodzaju/rodzajów primera).

Informacje zamieszczone na rys. 35 powinny być rozdzielone i bardziej precyzyjne, gdyż moim zdaniem schematy połączeń nie są jednoznaczne, tj. schemat z wymiarami różni się od drugiego schematu (ułożenia próbki), a dodatkowo trzeci schemat przedstawiający kierunek oddzierania taśmy klejącej podczas testów nie odzwierciedla dokładnie schematu wykonanych połączeń klejowych.

Uważam, że opis tych badań powinien być bardziej szczegółowy.

W części opisującej metody i metodykę badań moim zdaniem nie powinny zostać umieszczone wyniki badań dotyczących rodzajów zniszczeń połączeń klejowych. Ponadto ocena zniszczenia połączeń klejowych powinna zostać dokonana w oparciu o odpowiednią normę (np. ISO 10365).

We wstępie części badawczej rozprawy (piąta część) Doktorant przedstawił wprowadzenie do prac badawczych oparte na danych literaturowych oraz danych pozyskanych z przedsiębiorstwa Maflow Plastics Poland, dotyczących poliolefin (chlorowanych i niechlorowanych oraz modyfikowanych), a także pewne wnioski sformułowane z uwzględnieniem tych danych, będące podstawą do zaplanowania badań doświadczalnych. Zamieszczono także streszczenie realizowanych prac eksperymentalnych, które zostały rozwinięte w dalszych punktach tej części. Uważam, że taki wstęp do części badawczej pozwala w czytelny sposób zapoznać się z zawartością tego rozdziału i rodzajem planowanych badań.

W części badawczej została przedstawiona hipoteza, która moim zdaniem powinna zostać przedstawiona w rozdziale trzecim (o czym wcześniej wspomniałam) lub/i ewentualnie we wprowadzeniu do tego rozdziału.

Przedstawiony sposób opisu poszczególnych grup badań, zamieszczonych w piątej części rozprawy, uważam za właściwy. Każda grupa badań jest zakończona wnioskami, sformułowanymi na podstawie otrzymanych rezultatów popartych także dyskusją wyników. Na uwagę zasługuje bardzo duża liczba różnorodnych eksperymentów, które implikowały dużą ilość pomiarów, wyników oraz obliczeń różnych wielkości. Wyniki badań są starannie przedstawione w sposób graficzny oraz odpowiednio zinterpretowane.



---

Pewne krytyczne uwagi dotyczą punktu 5. „Badania adhezyjne produktów rodnikowej funkcjonalizacji polipropylenu”, które przedstawiono poniżej.

- 1) Należałoby raczej stosować określenie „badania właściwości adhezyjnych” zamiast „badania adhezyjne”.
- 2) Warto byłoby przestawić np. w formie tabelarycznej wspomniane wybrane do badań właściwości adhezyjnych 41 polimerów, gwoli czytelności.
- 3) Nieco niezrozumiałe jest stwierdzenie, że „pomiar adhezyjny przeprowadzono dwukrotnie..”. Nie doprecyzowano jakich wielkości dotyczą „pomiar adhezyjny” i jaka jest ich istota. Niezrozumiałe jest też stwierdzenie, że pomiar zostały przeprowadzone dwukrotnie, ponieważ nie przedstawiono jakiej wielkości te pomiar dotyczą.
- 4) W tabeli 34 należałoby uzupełnić o informacje dotyczące wspomnianej na stronie 184 temperatury nakładania roztworów.
- 5) Nie przedstawiono technologii i warunków nakładania podkładów adhezyjnych na bazie produktów z syntez na powierzchnię próbek polipropylenowych (przy czym nie przedstawiono wymiarów zastosowanych próbek w postaci „pasków”).
- 6) Opis badania zwilżalności oraz określania wartości swobodnej energii powierzchniowej jest niepełny, co opisano także w uwagach do metodyki badań. Niezrozumiałe jest także określenie, że w/w badania wykonano jednokrotnie, gdyż nie doprecyzowano jakiego rodzaju badania/pomiar wykonano.
- 7) W tabelach 35-47:
  - a) nie jest literalnie wskazane, czy wyniki wartości swobodnej energii powierzchniowej dotyczą jej całkowitej wartości. Ponadto warto byłoby przedstawić wyniki także składowych wartości swobodnej energii powierzchniowej (polarnej i dyspersyjnej), o czym Doktorant wspomina na str. 123. Pozwoliłoby to na pełniejszą interpretację uzyskanych wyników.
  - b) brakuje wyników pomiaru kąta zwilżania diiodometanem,
  - c) nie przedstawiono odchylenia standardowego wyników pomiaru kąta zwilżania wodą destylowaną,
- 8) W punkcie 5.8 nie podano informacji, czy zamieszczone w tabeli 48 nazwy monomerów, są to materiały, dla których wyniki zamieszczono w tabelach 35-47. Oprócz tego nie przedstawiono jednostki stopnia szczypania.

---

Ponadto Doktorant powinien jednoznacznie sprecyzować pojęcia: „testy adhezyjne”, „badania adhezyjne”, „testy wytrzymałościowe”, gdyż w niektórych fragmentach pracy sens tych pojęć jest nieco niezrozumiały. Pojawia się pytanie: czy do badań właściwości adhezyjnych zalicza się także badania wytrzymałości na oddzieranie, stopień szczepienia lub absorbancja? Dodatkowo opis dotyczący kilku tabel sugeruje, że w tabelach (np. 39) znajdują się wyniki absorbancji i analizy elementarnej, ale takie wyniki w przywołanej tabeli nie występują.

Badania wykonane w części wdrożeniowej, stanowiącej szóstą część pracy, zostały opracowane w odniesieniu do wymagań substancji proadhezyjnej (in. podkładu adhezyjnego, primeru), znajdującej zastosowanie w konkretnym procesie produkcyjnym. Głównym celem prac eksperymentalnych były poszukiwania substancji oddziałujących na powierzchnię polipropylenu, przy jednoczesnym zachowaniu bezpieczeństwa ich oddziaływania na organizm człowieka oraz środowisko. Dokonano analizy substancji żrących, oraz terpenów jako składników primerów, a następnie przeprowadzono badania uwzględniające primery przygotowane z dostępnych komercyjnie próbek polipropylenu, w tym modyfikowanych. Kolejnym etapem były dalsze badania, które stanowiły konsekwencje uzyskanych wyników i wniosków sformułowanych na ich podstawie. Dodatkowo wykonano badania wytrzymałościowe połączeń klejowych wykonanych z użyciem wytypowanych materiałów adhezyjnych oraz analizowano zmniejszenie efektu występowania białej warstwy po naniesieniu primeru. Oprócz tego dokonano porównania właściwości komercyjnie funkcjonalizowanych poliolefin, głównie na podstawie wytrzymałości na oddzieranie, uwzględniając różne czynniki, takie jak: rodzaj polimeru, stopień szczepienia, temperaturę primerów podczas ich nakładania, rodzaj rozpuszczalnika, czy też rodzaj żywicy pomocniczej. Zauważono m.in., że duży wpływ na wytrzymałość połączeń klejowych miała temperatura nakładania primeru, a także rodzaj rozpuszczalnika.

Uważam, że ta część rozprawy zasługuje na uznanie z uwagi na kompleksowość badań, ich ilość, różnorodność analizowanych materiałów w kontekście zastosowania primerów w procesie produkcyjnym z uwzględnieniem różnych czynników. Przeprowadzone eksperymenty wymagały zarówno specjalistycznej wiedzy chemicznej związanej z przygotowaniem materiałów proadhezyjnych oraz wiedzy inżynierskiej na temat metod badawczych, jak również pewnego reżimu technologicznego w przygotowaniu próbek, co pozwalało na uzyskanie powtarzalnych i wiarygodnych wyników. Pewnym mankamentem

---

jest brak na niektórych rysunkach informacji dotyczących odchyień standardowych wyników średniej oraz brak przeprowadzenia przynajmniej podstawowej analizy statystycznej, która uwiarygodniłaby formułowane wnioski. Dodatkowo na niektórych rysunkach przedstawiono tylko niektóre dane liczbowe, a niektóre wartości nie są zamieszczone. Ponadto w rozdziale 3 (Primery na bazie funkcjonalizowanych poliolefin) w tabeli 51 (a także tabeli 53) zamieszczono wyniki „subiektywnej oceny wytrzymałości złącza”, przyjmując skalę 0-10. Warto byłoby zamieścić opis poszczególnych punktów tej skali, a wówczas przedstawione dane liczbowe charakteryzowały (choć subiektywnie) bardziej obrazowo i porównywalnie umieszczone wyniki w/w oceny.

Część porównawcza dotyczy analizy właściwości primerów (przygotowanych w poprzednich częściach pracy) w różnych zastosowaniach. W pierwszym rozdziale tej części dokonano porównania 12 metod obróbki polipropylenu uwzględniając pomiary kąta zwilżania i obliczenia wartości swobodnej energii powierzchniowej i jej składowe, analizę chropowatości powierzchni za pomocą mikroskopii sił atomowych (AFM), analizę topografii powierzchni z użyciem skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM), a także analizę obecności zanieczyszczeń oraz tlenu na powierzchni próbek z wykorzystaniem spektroskopii rentgenowskiej z dyspersją energii (EDX). Ponadto dokonano oceny właściwości wytrzymałościowych połączeń klejowych - wytrzymałości na oddzieranie oraz przyczepności powłoki malarskiej do podłoża z uwzględnieniem różnych metod obróbki polipropylenu. Uważam, że są to interesujące i mające znaczenie utylitarne badania, których wyniki można zaimplementować w konkretnych rozwiązaniach przemysłowych.

Pierwszy rozdział części porównawczej zakończono wnioskami, wśród których przedstawiono, że zastosowanie primera niezawierającego chloru pozwala na uzyskanie podobnych wyników przyczepności, jednocześnie zmniejszając ilość substancji chlorowanych uwalnianych do środowiska. W tej części pojawiły się pewne nieścisłości oraz niekonsekwencje, które domniemywam są wynikiem bardzo dużej ilości wariantów próbek i badań. Warto byłoby konsekwentnie stosować taką samą kolejność zastosowanych metod obróbki polipropylenu na wykresach i w tabelach, co może znacznie ułatwić porównanie uzyskanych wyników. Przykładowo na rys. 94 na wykresie i w tabeli występuje różna kolejność metod obróbki polipropylenu, co może utrudniać analizę wyników. Ponadto na niektórych rysunkach powinno być opisane znaczenie poszczególnych osi (X i Y), co także wpłynęłoby na czytelność wizualizacji wyników. Zastanawiające są także bardzo duże

---

rozrzuty wyników np. na rys. 98, które nie przyczyniają się do prawidłowego porównania wyników i dlatego powinna być przeprowadzona analiza statystyczna uzyskanych wyników, przy czym dotyczy to także wyników z niewielkim rozrzutem (np. na rys. 97). Na rys. 98 zamieszczono wyniki AFM, z tym że opis osi Y na tym rysunku przedstawia chropowatość maksymalną Ra (a w zasadzie Ra oznacza parametr chropowatości powierzchni), a opis rysunku informuje o chropowatości powierzchniowej. Zgodnie z normami (np. EN ISO 4287) parametr chropowatości Ra jest to średnia arytmetyczna rzędnych profilu. W przypadku analizy wyników AFM warto byłoby przedstawić chropowatość powierzchni za pomocą map chropowatości powierzchni, gdyż ułatwiłoby to zobrazowanie przedstawionej interpretacji wyników. W przypadku części opisującej test oddzierania powłoki malarskiej (*cross-cut test*), nie opisano rodzaju farby zastosowanej w badaniach. Pierwszy rozdział części porównawczej zakończono wnioskami, wśród których przedstawiono, że zastosowanie primeru niezawierającego chloru pozwala na uzyskanie podobnych wyników przyczepności, jednocześnie zmniejszając ilość substancji chlorowanych uwalnianych do środowiska.

Drugi rozdział części porównawczej przedstawia zastosowanie primerów PP-g-MAH do różnych podłoży, w tym rozpatrując aspekt badań starzeniowych. Natomiast w trzecim rozdziale przeprowadzono badania wytrzymałościowe z uwzględnieniem całych części samochodowych, będący końcowym etapem części wdrożeniowej.

Doktorant wykazał, że badania wdrożeniowe z użyciem primeru na bazie PP-g-MAH (polipropylen funkcjonalizowany bezwodnikiem maleinowym) zakończyły się pozytywnie, gdyż testowane części samochodowe przygotowane z udziałem primeru na bazie PP-g-MAH osiągnęły wyższą wytrzymałość niż była wymagana.

W ostatniej części rozprawy przedstawiono wnioski sformułowane na podstawie wyników badań zamieszczonych w poszczególnych częściach pracy. Moim zdaniem zamieszczone wnioski są właściwym podsumowaniem zrealizowanych etapów badań i mają znaczenie nie tylko poznawcze, ale także praktyczne. Jednakże zabrakło literalnego wskazania, czy postawiona w pracy hipoteza została potwierdzona na podstawie zrealizowanych prac badawczych, wdrożeniowych i porównawczych. Doktorant wskazał, że „zauważono silną korelację między temperaturą nakładania primeru a osiąganymi wynikami wytrzymałościowymi”, jednak w stosownym rozdziale pracy nie została przeprowadzona żadna analiza statystyczna uzyskanych wyników oraz analiza korelacji, więc brak jest podstaw do przedstawienia takiego stwierdzenia.

---

#### 4. Uwagi dotyczące edycji rozprawy

Rozprawa napisana jest w sposób przejrzysty, jednakże moim zdaniem oceniana rozprawa doktorska powinna zostać przygotowana w 3 osobie liczby pojedynczej, zgodnie z ogólnie przyjętą w Polsce konwencją pracy.

Na podkreślenie zasługuje znaczna staranność edycyjna, choć pojawiają się pewne błędy edycyjne oraz interpunkcyjne, a niektóre z nich przedstawiono poniżej.

1. Uwaga terminologiczna dotyczy słowa „detal” w tytule rozprawy. Zgodnie z terminologią technologiczną powinno stosować się wyrażenie np. wyrób, przedmiot, część, element, element konstrukcyjny.
2. Doktorant w rozprawie wymiennie stosuje określenie „złącze/złącze klejowe” i „połączenie klejowe”. Jednak uwzględniając zagadnienia zjawiska adhezji oraz porządkując nomenklaturę przedmiotową, w przypadkach, gdy łączone są dwa materiały za pomocą materiału pośredniczącego powinno stosować się określenie „połączenie”, a tak gdzie występują tylko dwa materiały – „złącza”.
3. W pracy brak jest ujednoczonego symbolu, symboli i opisu dla napięcia powierzchniowego (np. str. 33 i str. 35).
4. Str. 32, 33, 36. Nie wyjaśniono znaczenia niektórych oznaczeń symboli, np.  $\gamma_s, \gamma_L$  - wzór (7),  $\gamma_1, \gamma_2, \cos\Theta_d$  - wzór (9) i (10) oraz wzory zawierają błędne oznaczenia np.  $\cos\Theta_p$ , lub brak określenia kąta  $\Theta$  dla funkcji  $\cos$ .
5. W przypadku niektórych tabel oraz rysunków nie występują odwołania do nich w tekście, np. do tabeli 21, 25, 27, do rys. 48, itd.
6. Str. 33, tabela 3. Nie przedstawiono dla jakich warunków (temperatura i wilgotność) określono zamieszczone w tabeli 3 dane.
7. Str. 127. Informacje zamieszczone na rys. 35 powinny zostać doprecyzowane
8. Str. 128. Powinno unikać się stosowania kolokwializmów typu „kawałki”. W zdaniu „badania przeprowadzona na kawałkach”, lepiej stosować wyrażenie na próbkach itp.
9. Str. 132. Nie dokonuje się pomiarów swobodnej wartości powierzchniowej tylko oblicza się ją na podstawie odpowiednich zależności, zgodnie z przyjętą metodą określania tej wielkości, oraz wyników pomiarów wartość kąta zwilżania.
10. Str. 134. Tabela 20. Brak jest doprecyzowania dla jakiej wielkości została obliczona wartość średnia.

- 
11. Str. 137. Oznaczenia symboli we wzorze i w opisie oznaczeń, wykorzystanych we wzorze powinny być jednakowe (por.  $V_{0i}$   $V_0$ ),
  12. Str. 179. Warto poddać interpretację oznaczenia zawierającego skrót „otw”.
  13. Str. 182. Należy raczej stosować określenie „badania właściwości adhezyjnych” zamiast „badania adhezyjne”.
  14. Str. 198. W tabeli 48 w zapisach liczb dziesiętnych powinny zostać zastosowane przecinki, a nie kropki.
  15. Str. 200. W tekście występują błędy gramatyczne, np. „klei”, zamiast „klejów”.
  16. Występują błędy w numeracji rysunków, które implikują dalsze błędy zarówno w numeracji rysunków, jak i odwołaniach się do nich. Na wymienionych stronach pojawia się ten sam numer rysunku:
    - a) Str. 235 oraz str. 237 – rys. 97,
    - b) Str. 244 i str. 249 – rys. 102.
  17. W tekście występują także błędy w numeracji tabel. Przykładowo nie występuje tabela nr 19.
  18. Str. 254. Zdjęcia na rys 106 powinny być konkretnie opisane, które zdjęcie przedstawia stanowisko przed badaniem i w trakcie.
  19. Str. 255 i 256. Na rysunku 107 powinny zostać opisane poszczególne wykresy i zdjęcia, przy czym opisy osi są mało czytelne, które prawdopodobnie przedstawiają etapy konkretnego procesu.
  20. W materiałach dodatkowych, w tabelach dotyczących „Modyfikacji chemicznej polipropylenu” występuje błędny wzór chemiczny diiodometan, tj. powinno być:  $CH_2I_2$ .
  21. Opracowanie spisu bibliografii cechuje się dużą starannością, choć pojawiają się drobne błędy przy zapisie niektórych pozycji, tj.
    - a) Występuje brak ujednoczenia pisowni nazw czasopism: podawane są zarówno pełne nazwy, jak i skróty czasopism (np. por. poz. 5,7, 72,83,253, 269 i 278).
    - b) Występuje brak ujednoczonego stylu zapisu literatury dotyczącej stron.
    - c) W poz. 254 występuje błędny skrót, tj. „Tehchnol.”

Przedstawione powyżej uwagi edycyjne i formalne nie obniżają wartości merytorycznej rozprawy.

---

## 5. Wnioski końcowe

Recenzowana rozprawa doktorska ma charakter oryginalnej pracy naukowej, łączącej w sposób zrównoważony elementy poznawcze i praktyczne. Została ona przedstawiona zgodnie z metodologią prowadzenia i prezentowania prac naukowych.

Wnioski sformułowane w rozprawie mają istotne znaczenie dla lepszego poznania zagadnień związanych z materiałami adhezyjnymi: primerami, ich właściwościami, oraz zastosowaniem tych materiałów w procesach przemysłowych, zwłaszcza w aspekcie klejenia i malowania, a także czynnikami wpływającymi na zachowanie się materiałów proadhezyjnych w procesach, w których występuje zjawisko adhezji. Na podstawie wykonanych badań eksperymentalnych, wdrożeniowych i porównawczych oraz analizie uzyskanych rezultatów możliwe było wytypowanie oraz opracowanie składu chemicznego materiału proadhezyjnego, tj. polipropylenu szczepionego bezwodnikiem maleinowym (PP-g-MAH), który może stanowić konkurencyjny materiał w odniesieniu do chlorowanych poliolefin w podkładach adhezyjnych, uwzględniając także korzystny aspekt ochrony środowiska. Ponadto primery PP-g-MAH zwieszając przyczepność zarówno analizowanych materiałów hydrofobowych, jak i hydrofilowych, w przeciwieństwie do primerów chlorowanych, co ma także znaczenie podczas procesów montażowych części wykonanych z niektórych hydrofobowych tworzyw polimerowych. Oprócz tego opracowane materiały adhezyjne znalazły konkretne zastosowanie przemysłowe, pozwalając na rozwiązanie problemu technologicznego w konkretnym przedsiębiorstwie produkcyjnym z zakresu motoryzacji, co uważam jest bardzo dużym osiągnięciem rozprawy.

Uzyskane wyniki badań stanowią weryfikację przyjętej hipotezy badawczej i pozwalają na wniesienie istotnej wiedzy w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych, w wybrane obszary nauk chemicznych, a także w dziedzinie nauk inżynieryjno-technicznych, tj. w inżynierii mechanicznej i materiałowej. Na uznanie zasługuje bardzo obszerny i kompleksowy zakres różnego rodzaju badań, które były realizowane na wielu stanowiskach badawczych oraz z wykorzystaniem specjalistycznego oprogramowania, które także wymagają dużej wiedzy teoretycznej i praktycznej, uzupełniony o znaczną staranność edycji rozprawy.

Doktorant w swojej pracy nie uniknął pewnych nieścisłości terminologicznych, braku opisów niektórych metod, czy błędów edycyjnych, ale pomimo przedstawionych pewnych uwag, recenzowaną rozprawę doktorską Pana mgra Henryka Szramowskiego pt.: „Dobór

---

składu i proporcji primera (podkładu), szczególnie substancji aktywnej, w celu zwiększenia aktywności powierzchniowej detali wykonanych z polipropylenu dla przemysłu motoryzacyjnego” oceniam pozytywnie. Doktorant w konsekwentny sposób zrealizował założone badania w poszczególnych częściach rozprawy dążąc do zwieńczenia prac wdrożeniowych z uwzględnieniem elementów przemysłowych, wskazując na możliwość wykorzystania polipropylenu szczepionego bezwodnikiem maleinowym jako zamiennika dla chlorowanych poliolefin w podkładach adhezyjnych (primerach).

Praca została wykonana na dobrym poziomie merytorycznym, ze względu zarówno na sposób jej wykonania, jak i zakres przeprowadzonych badań eksperymentalnych, aczkolwiek pojawiają się pewne uwagi krytyczne dotyczące niektórych fragmentów części rozprawy.

Przedstawiona do oceny praca doktorska, oprócz aspektów naukowych, ma bardzo duże znaczenie poznawczo-aplikacyjne, co wynika także z realizacji rozprawy w ramach programu „Doktorat wdrożeniowy”. Stanowi cenne opracowanie zarówno w obszarze inżynierii chemicznej, jak i inżynierii mechanicznej oraz materiałowej.

Na podstawie szczegółowej analizy przedłożonej rozprawy doktorskiej Pana mgra Henryka Szramowskiego pt.: „Dobór składu i proporcji primera (podkładu), szczególnie substancji aktywnej, w celu zwiększenia aktywności powierzchniowej detali wykonanych z polipropylenu dla przemysłu motoryzacyjnego” oceniam, że rozprawa ta spełnia warunki określone w ustawie z dnia 20 lipca 2018 roku – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2018 r, poz. 1668 z poz. zm.) w odniesieniu do rozpraw doktorskich. Upoważnia mnie to do przedstawienia wniosku o dopuszczenie Pana mgra Henryka Szramowskiego do dalszego procedowania.