



Zachodniopomorski
Uniwersytet Technologiczny
w Szczecinie

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie

Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej

Szczecin, 9.09.2024

dr hab. inż. Katarzyna Wilpiszewska, prof. ZUT
Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie
Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej
Katedra Technologii Chemicznej Organicznej i Materiałów Polimerowych
70-322 Szczecin, ul. Pułaskiego 10
email: kwilpi@zut.edu.pl
tel. (91) 449 47 57

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

Uwagi ogólne i cel badań

Pan mgr inż. Henryk Szramowski swoją rozprawę doktorską przygotował na Wydziale Chemii Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu pod kierunkiem Pana dr hab. Marka Krzemińskiego, prof. UMK oraz Pana mgr. inż. Adama Szafrona jako promotora pomocniczego. Praca została zrealizowana w wyniku realizacji programu Ministerstwa „Doktorat wdrożeniowy” w ramach zatrudnienia w firmie „Maflow Plastics Poland sp. z o.o.”. Rozprawa liczy 289 stron, jest podzielona na wstęp, część literaturową, badawczą, wdrożeniową, porównawczą i wnioski oraz bibliografię liczącą 304 pozycji literaturowych. Dołączono streszczenie w języku polskim, wykaz skrótów stosowanych w pracy oraz warunki modyfikacji i wyniki wybranych testów w materiałach dodatkowych. Problemem technologicznym, którego rozwiązania się podjęto było odklejanie się w samochodach szklanych szyb w ścianach grodziowych wykonanych z polipropylenu.

Typowo w przedsiębiorstwie do łączenia szyb ze ścianką stosowano primer (podkład) i taśmę samoprzylepną dwustronnie powlekaną klejem akrylanowym. Primery same nie

wykazują właściwości adhezyjnych, ale zwiększają przyczepność między pokrytym nim podłożem a warstwą kleju. Stosowany z zakładzie produkcyjnym primer jest produktem handlowym zawierającym chlorowane poliolefiny, których wykorzystywanie jest stopniowo wycofywane ze względu na możliwość szkodliwego oddziaływania na środowisko naturalne i zdrowie człowieka. Ponadto ich stosowanie wiąże się z koniecznością uiszczania opłat środowiskowych, co dodatkowo obniża efektywność produkcji pod kątem ekonomicznym. Zatem podjęcie przez Doktoranta badań związanych z poszukiwaniem nowego bezchlorowego primera jest celowe i w pełni uzasadnione, zarówno z poznawczego jak i praktycznego punktu widzenia. Dodatkowo, Doktorant podjął się określenia wpływu sposobu modyfikacji (chemicznej i fizycznej) powierzchni kształtek polipropylenowych na jakość klejowych połączeń.

Wyniki uzyskane w ramach prac nad rozprawą doktorską zostały opublikowane w uznanych czasopismach, tj. *International Journal of Adhesion and Adhesives* (IF = 3,2) oraz *The Journal of Adhesion* (IF= 2,9) oraz zaprezentowane na konferencjach krajowych oraz zagranicznych w postaci posterów i wystąpień ustnych. Ponadto Doktorant jest współtwórcą zgłoszenia patentowego oraz współautorem rozdziału przeglądowego w monografii będącej zbiorem artykułów zgłoszonych przez uczestników XIV Kopernikańskiego Seminarium Doktoranckiego (Wydawnictwo Naukowe Uniwersytetu Mikołaja Kopernika), których tematyka związana jest z tematem rozprawy.

W części literaturowej Doktorant w sposób wyczerpujący przedstawił zagadnienia teoretyczne związane z szeroko rozumianym zjawiskiem adhezji oraz właściwościami powierzchni na przykładzie poliolefin, w tym metodami ich modyfikacji. Studia literaturowe pozwoliły wskazać pewne rozwiązania, mianowicie zastosowanie jako substancji czynnej primera PP szczepionego bezwodnikiem maleinowym (PP-g-MAH).

Do badań zastosowano produkt dostępny komercyjnie, co ma istotne znaczenie w pracach o charakterze wdrożeniowym. Ponadto Doktorant podjął próbę otrzymania kopolimeru PP-g-MAH we własnym zakresie oraz innych pochodnych PP mogących potencjalnie być zastosowanych jako substancja czynna w primerze, tj. produkty modyfikacji PP metakrylanem glicydyłu, styrenem, kwasem akrylowym, bezwodnikiem ftalowym oraz alkoholem allilowym, a także kwasem chlorosulfonowym. Przeprowadzono również badania wpływu wstępnej modyfikacji/aktywacji cząstek PP poprzez ozonowanie przed właściwą modyfikacją chemiczną. Kompozycje primerów z udziałem otrzymanych produktów po nałożeniu na paski PP badano m.in. pod kątem adhezji (ang. peel strength), przyczepności powłoki malarskiej (metodą siatki naciąg) oraz zwilżalności powierzchni. W rozprawie

porównano również wpływ traktowania powierzchni kształtek polipropylenowych (wyciętych z elementów samochodu) za pomocą różnych metod fizycznych i chemicznych (ozonowanie, naświetlanie UV, wyładowania koronowe, traktowanie plazmą, obróbka mechaniczna, płomieniowa, traktowanie rozpuszczalnikami organicznymi i nieorganicznym, stosowanie primerów) na zwilżalność i morfologię powierzchni oraz właściwości adhezyjne. W mojej opinii ta część powinna być przed częścią opisującą testy wdrożeniowe – najistotniejsze z punktu widzenia technologicznego i programu ministerialnego.

Ocena rozprawy doktorskiej

Do najważniejszych osiągnięć Doktoranta zaliczam opracowanie kompozycji primeru z udziałem bezchlorowej pochodnej PP. Kompozycję tę przetestowano na rzeczywistych elementach samochodu, a uzyskane wyniki wytrzymałości istotnie przekraczały wymaganą wartość 2150 N. Ponadto określenie wpływu traktowania powierzchni z polipropylenu na jej podatność na klejenie.

Po przestudiowaniu rozprawy nasunęły mi się pytania, na które chciałabym usłyszeć odpowiedź podczas obrony pracy, a mianowicie:

1. Na stronie 17 jest zdanie: „kohezja nie ma dużego znaczenia” – czy rzeczywiście?
2. Na stronie 26: „Zwilżanie jest to niemierzalne zjawisko powierzchniowe...” – proszę wyjaśnić w kontekście pomiarów goniometrycznych.
3. Na str. 39: „Ponadto poliolefiny charakteryzują się gładką i nieporowatą powierzchnią, niedostępną dla rozpuszczalników, która ogranicza powierzchnię właściwą zajmowaną przez klej.” – proszę wyjaśnić.
4. Na stronie 40 podano, że poliolefiny w przemyśle samochodowym używane są ze względu na „niską palność” – czy rzeczywiście?
5. W punkcie 5.3. części literaturowej Doktorant przedstawił wpływ nanonapełniaczy na właściwości kompozytów poliolefinowych. Jest to oczywiście odrębna tematyka, chciałabym jednak poznać zdanie Doktoranta na ewentualny wpływ obecności nanododatków w matrycy polipropylenowej na możliwości jej klejenia (np. stosując metodę praktykowaną w firmie do łączenia szyb ze ścianką PP).
6. W jaki sposób rodzaj rozpuszczalnika może wpływać na właściwości primeru?
7. Na str. 97 „Polimer pochodzący z primeru i z podłoża ulegają jednoczesnej krystalizacji z utworzeniem kryształu eutektycznego [239].” – czy jest to powszechny mechanizm powstawania interfazy, tzn. poprzez krystalizację polimeru?

8. Na str. 104/105 „Wokół dodatków procesowych rozpoczyna się szybki proces krystalizacji polimeru podczas chłodzenia i z tego względu obszary te charakteryzują się większym udziałem fazy amorficznej, podatnością na atak utleniaczy, lecz ułatwionym dostępem rozpuszczalników i substancji migrujących.” – proszę wyjaśnić.
9. Na rys. 28 podano „taśma dwustronna akrylowa”, tymczasem w p. 1.2. rozdziału IV „składa się z pianki etylenowej o grubości 3,2 mm pokrytej klejem akrylowym”.
10. Na str. 120 podano, że do funkcjonalizacji służył PP izotaktyczny, tymczasem poniżej podano, że „większość syntez prowadzono na kopolimerze polipropylenowym” – proszę wyjaśnić.
11. Jak określono ilość PP po reakcji/oczyszczeniu (np. Tab. 21, 22)? Bardziej właściwe wydaje się podanie liczby moli a nie masy stosowanych monomerów. Czy dobierając stosunki monomerów brano pod uwagę ich współczynniki reaktywności?
12. Tab. 23 – czy wartości liczby falowej dla grup CH₃ w produktach 6, 7 i 8 są właściwe?
13. Na str. 147 „czysty polipropyleń zawierał również pewną ilość tlenu, która nie została zarejestrowana na widmie FTIR. Wynika ona z dodatku inicjatora, który w wyniku reakcji rozcinania łańcuchów polimerowych prowadzi do utleniania w kontakcie z tlenem i zanieczyszczeniami.” – proszę wyjaśnić. Czy możliwe jest, że obecność tlenu wynika ze specyfiki syntezy PP i stosowania katalizatorów?
14. Czy badanie EDX na obecność tlenu mogłoby być pomocne w analizie produktów modyfikacji PP (np. kwasem akrylowym)?
15. Czy mikroskopia SEM jest narzędziem pozwalającym na określenie stopnia krystaliczności? (str. 181 „Na obrazach SEM widoczne były wrzecionowate struktury, które świadczą o wzroście krystaliczności polimeru.”).
16. Czy wysokie wartości SEP uzyskane dla PP modyfikowanego styrenem (str. 187) mogą wynikać z obecności SLS stosowanego do reakcji?
17. Na str. 239 „(podłoże PP)...gdy oczyszczano w ksylenie, szorstkość pozostała prawie bez zmian. To sugeruje, że po myciu ksylenem, polipropyleń ulega niewielkiemu napęcznieniu. Ta hipoteza znajduje potwierdzenie w obrazach SEM (Rys. 95), które pokazują częściowo rozpuszczoną i roztartą powierzchnię próbek.” – skąd ten wniosek (rys. 95 nie przedstawia obrazów SEM)? Ponadto na str. 248 „Jednak przemywanie ksylenem zwiększało chropowatość PP”.

Inne uwagi

W pracy występują błędy edytorskie i skróty myślowe, ich spis załączam na końcu niniejszej recenzji. Podpisy rysunków zamieszczonych w rozprawie, które opublikowano już w artykułach naukowych powinny być uzupełnione przypisem bibliograficznym. Brakuje streszczenia w języku angielskim. Zebranie w tabeli danych substancji stosowanych do modyfikacji PP (str. 120) byłoby bardziej przejrzyste. Ponadto, brak danych niektórych odczynników stosowanych w pracy, tj. substratów do otrzymania plastyfikatorów (str. 121). Brak tabeli 19. Właściwa nazwa testów z użyciem noża Petersa to „metoda siatki nacięć”. Korzystne byłoby określenie wpływu ciężaru cząsteczkowego PP użytego do modyfikacji chemicznej na właściwości adhezyjne primera otrzymanego z jego udziałem. Wskazane niedociągnięcia pozostają bez wpływu na wagę istotność przemysłową proponowanego w rozprawie rozwiązania.

Część literaturowa jest opracowana w sposób wyróżniający.

Podsumowanie

Na podstawie przedstawionej rozprawy doktorskiej należy stwierdzić, że postawiony cel pracy został osiągnięty, a przedstawione wyniki stanowią ważny wkład do aktualnego stanu wiedzy na temat wpływu rodzaju substancji aktywnej i modyfikacji powierzchni polipropylenu na właściwości adhezyjne.

Doktorant dba o aspekty aplikacyjne prowadzonych badań i umiejętnie łączy wiedzę teoretyczną i praktyczną, wykazuje znajomość wymagań stawianych z przemysłowego punktu widzenia, co jest istotne przy doktoracie wdrożeniowym. Uważam, że Doktorant jest właściwie przygotowany do prowadzenia samodzielnej pracy naukowej, formułowania i rozwiązywania oryginalnych problemów badawczych.

Jednoznacznie stwierdzam, że przedstawiona rozprawa spełnia ustawowe wymagania do nadania stopnia doktora, a zatem składam wniosek o dopuszczenie Pana mgr inż. Henryka Szramowskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Dodatkowo mając na uwadze znaczenie przemysłowe opracowanego rozwiązania wnioskuję o wyróżnienie przedstawionej do recenzji rozprawy doktorskiej.

K. Wilczyńska

Załącznik

Pozostałe uwagi :

- str. 10 „posiada zwiększoną zwilżalność” – bardziej właściwie: „wykazuje”;
- str. 10 „ze względu na chlor, który może oddzielić się od polimeru” – raczej „wydzielić”;
- właściwa pisownia nazw polimerów: „poli(metakrylanu metylu)” – str. 11; „poli(kwas mlekowy)” – str. 13, z kolei „politetrafluoroetylen” – p. str. 32, poli(tereftalan etylenu) – p. rys. 9;
- Wykaz skrótów i oznaczeń – brak skrótu: SLS;
- str. 14 „plastikowy” - bardziej eleganckim określeniem jest „z tworzywa sztucznego”, jak na str. 116;
- str. 19 skrót myślowy: „Istnienie tej energii dało podstawę do stworzenia teorii adsorpcji przedstawionej w roku 1963 przez L. H. Sharpe’a i H. Schornhorne’a [14], która posiada największy udział w tworzeniu połączeń adhezyjnych.”;
- nazwa testu adhezyjnego powinna zostać ujednolicona, np. str. 11 „peel strength 180°”, str. 125 i rys. 99 „peel 180°”, str. 184 „peel 180° strength”;
- str. 20 skrót myślowy: „Powstała w roku 1923 za sprawą artykułu J. W. Baine’a [17].”
- str. 25 „niskocząsteczkowe oligomery” – oligomery z definicji nie wykazują wysokich ciężarów cząsteczkowych;
- str. 26 „odmiennąwartością”;
- str. 28 brakuje zakończenia zdania „Pod wpływem chropowatości kąt zwilżania materiałów hydrofobowych obniża się, natomiast hydrofilowych.”;
- str. 29 „kąt zwilżania wodą powyżej 140°C”, „kąt zwilżania poniżej 3°C”, „odejmując 180°C od uzyskanego wyniku”;
- str. 36 „dokonali odkrycia polietylenu”, „Polipropylen został odkryty” – poliolefiny nie występują w naturze, zostały wytworzone;
- str. 38 „ilość rozpuszczalników” – właściwie „liczba rozpuszczalników”, podobnie „ilość eksperymentów” – p. str. 112 i „ilość centrów rodnikowych” – p. str. 132;
- rys. 11 styl - „Przygotowanie powierzchni poliolefin do obróbki powierzchniowej”;
- str. 45 „Mpa”;
- str. 50 skrót myślowy „zminimalizowania różnic chemicznych”;
- rys. 26 – brak podpisu osi y;
- str. 103 styl: „większe rezultaty wytrzymałościowe”;
- str. 106 „ziaren fazy amorficznej”;
- str. 107 „zbudowana jest z wzniesień i dolin w skali”;
- str. 111 „na zwiększenie właściwości adhezyjnych polipropylenu”- właściwie „do polipropylenu”, podobnie str. 112;
- str. 120 „po rozpuszczenie”;
- str. 124 właściwe rozwinięcie skrótu ATR to „wielokrotne wewnętrzne odbicie”;
- rys. 35 podpis - w rzeczywistości „od lewej”;
- str. 128 „kwadrat o boku 1 cm²”;
- str. 142 skrót myślowy „wzrostu masy polimeru bazowego po funkcjonalizacji”;
- str. 143 „Procedura funkcjonalizacji rodnikowej” - właściwie: „procedura funkcjonalizacji wg mechanizmu rodnikowego”;
- równanie (21) – W1 – „masa polipropylenu”, właściwie „masa modyfikowanego polipropylenu”;
- str. 149, tab. 25 „synteza nr 58 [otw]”, tymczasem str. 179: „z syntezy 58” i „syntezę 58otw”;

- rys. 50 – brak skali na obrazach SEM;
- tab. 30 – korzystniej: „zawartość tlenu”;
- tab 31 – zmiana nomenklatury: „wzrost masy polimeru”;
- str. 176 – „Na obrazach SEM widoczne są towarzyszące tym zmianom powstawanie porów, świadczące o intensywnej degradacji” – to raczej wynik wytrącania polimeru;
- str. 178 „zajście otwarcia”;
- str. 184 skrót myślowy: „Badania 1) i 2) wykonano dwukrotnie dla wszystkich syntez w postaci primerów”;
- str. 188 „Spośród wszystkich wykonanych syntez najpopularniejsza była modyfikacja polipropylenu metakrylanem glicydylu.”;
- str. 190 „sypkie”;
- rys. 80 „ze wzrostem stężenia roztworu podkładu adhezyjnego”, właściwie: „ze wzrostem stężenia substancji aktywnej/kopolimeru”;
- tab. 54 i 55 brak jednostki przy stopniu szczepienia;
- rys. 94 – warto byłoby dodać wartości dla PP niemodyfikowanego;
- str. 239, tab. 58 – nomenklatura: „szorstkość”;
- str. 248 „sztywna warstwa kleju”;
- str. 249 „ponieważ jednym z jednym z produktów”;
- niewłaściwa kolejność cytowania rys. 102 i 103.

