

Bydgoszcz, 26.08.2024 r.

Dr hab. inż. Krzysztof Moraczewski, prof. UKW
Wydział Inżynierii Materiałowej
Uniwersytet Kazimierza Wielkiego
ul. Chodkiewicza 30
85-065 Bydgoszcz

RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

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

Autor rozprawy: mgr inż. Henryk Szramowski

Promotor rozprawy: dr hab. Marek Krzemiński, prof. UMK

Opiekun pomocniczy: mgr inż. Adam Szafron

Dziedzina: Nauki ścisłe i przyrodnicze

Dyscyplina: Nauki chemiczne

Podstawy opracowania recenzji:

- Pismo z dnia 15 lipca 2024 r. od Dziekana Wydziału Chemii Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu prof. dr hab. Iwony Łakomskiej o wyznaczeniu na Recenzenta w postępowaniu w sprawie nadania stopnia doktora.
- Rozprawa doktorska w formie monografii, autorstwa 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”.

Informuję, że tematyka recenzowanej rozprawy jest zgodna z obszarem moich zainteresowań naukowych. Oświadczam jednocześnie, że nie prowadziłem i nie prowadzę z Doktorantem żadnych wspólnych badań naukowych oraz że nie jesteśmy wspólnie autorami jakiegokolwiek publikacji naukowej.

1. WSTĘP

Metody klejenia odgrywają kluczową rolę w wielu sektorach przemysłu, oferując unikalne korzyści, które często przewyższają tradycyjne metody łączenia, takie jak spawanie, nitowanie czy śruby. Ich znaczenie wzrosło wraz z postępem technologicznym i rozwojem nowych materiałów, które wymagają innowacyjnych technik łączenia. Klejenie pozwala na łączenie różnorodnych materiałów, w tym metali, tworzyw polimerowych, ceramiki, a nawet kompozytów, co czyni je wszechstronnym rozwiązaniem w produkcji.

Jednym z głównych atutów metod klejenia jest możliwość tworzenia lekkich, a jednocześnie wytrzymałych połączeń, co jest szczególnie ważne w przemyśle lotniczym, motoryzacyjnym oraz elektronicznym. Kleje oferują również estetyczne i aerodynamiczne korzyści, eliminując widoczne elementy łączące, które mogą wpływać na wygląd i właściwości dynamiczne produktów.

Warto również podkreślić, że techniki klejenia często charakteryzują się większą elastycznością projektową i prostotą aplikacji. Kleje mogą absorbować wibracje i obciążenia dynamiczne, co przekłada się na zwiększoną trwałość i niezawodność konstrukcji. Ponadto, procesy klejenia mogą być łatwo zautomatyzowane, co prowadzi do obniżenia kosztów produkcji i zwiększenia efektywności.

Zastosowanie klejów w przemyśle ma również aspekty ekologiczne. Wiele nowoczesnych klejów jest produkowanych w sposób przyjazny dla środowiska, a ich stosowanie może redukować ilość odpadów oraz emisji, co jest istotne w kontekście rosnącej świadomości ekologicznej i regulacji prawnych.

W procesie klejenia niezwykle istotne jest zapewnienie wysokiej jakości i trwałości połączeń. Jednym z kluczowych elementów wpływających na te właściwości jest stosowanie primerów, czyli specjalnych środków gruntujących, które przygotowują powierzchnię do aplikacji kleju. Primery odgrywają fundamentalną rolę w wielu gałęziach przemysłu, od motoryzacyjnego, przez lotniczy, aż po budowlany, zapewniając optymalne warunki do uzyskania mocnych i trwałych połączeń.

Primery działają na różnorodne materiały, takie jak metale, tworzywa polimerowe, kompozyty czy szkło, poprawiając ich adhezyjność. Dzięki ich zastosowaniu powierzchnie stają się bardziej przyczepne, co pozwala na lepsze rozprowadzanie i wiązanie kleju. Jest to szczególnie ważne w przypadku materiałów trudnych do klejenia, takich jak polietylen, polipropylen czy niektóre metale, które bez odpowiedniego przygotowania mogłyby nie osiągnąć wymaganej siły połączenia.

Kolejnym istotnym aspektem stosowania primerów jest zwiększenie odporności połączeń na czynniki zewnętrzne, takie jak wilgoć, korozja, ekstremalne temperatury czy promieniowanie UV. Primery tworzą warstwę ochronną, która nie tylko poprawia adhezję, ale także zabezpiecza powierzchnię przed degradacją, co jest kluczowe dla utrzymania długoterminowej trwałości połączeń w wymagających warunkach eksploatacyjnych.

Proces aplikacji primerów jest zazwyczaj prosty i nie wymaga specjalistycznego sprzętu, co czyni go łatwo dostępnym dla szerokiego zakresu zastosowań przemysłowych. Mimo to, ich wpływ na jakość połączeń jest znaczący. Wprowadzenie primerów do procedur klejenia może znacznie zwiększyć efektywność procesów produkcyjnych, minimalizując ryzyko awarii i konieczność kosztownych napraw czy przestojów.

Tematyka recenzowanej rozprawy doktorskiej obejmuje zagadnienia związane z opracowaniem nowego primera do klejenia elementów z polipropylenu (PP). Wyzwaniem stawianym w rozprawie doktorskiej jest zastąpienie chlorowanych poliolefin występujących w najbardziej popularnych primerach stosowanych w przemyśle innym związkiem chemicznym. Proponowaną przez Doktoranta alternatywą jest polipropylen szczepiony bezwodnikiem maleinowym (PP-g-MAH), który nie był dotychczas stosowany jako działająca powierzchniowo substancja adhezyjna.

Prace badawcze podejmowane przez Pana mgr inż. Henryka Szramowskiego w ramach rozprawy doktorskiej wpisują się zatem w aktualne trendy naukowe w dyscyplinie Nauki chemiczne oraz aktualne potrzeby przemysłu przetwórstwa tworzyw polimerowych dotyczące usprawnienia procesów klejenia, wzmocnienia uzyskiwanych połączeń adhezyjnych oraz opracowywania nowych primerów, które muszą spełniać coraz to nowsze wymagania technologiczne i środowiskowe dotyczące m.in. ograniczenia szkodliwego działania na zdrowie człowieka i środowisko naturalne.

Istotnym elementem przeprowadzonych badań jest również ich aspekt wdrożeniowy. Tematyka rozprawy doktorskiej jest ściśle związana z problemem technologicznym firmy Maflow Plastics Poland związanym z odklejającymi się szybami w ścianach grodziowych samochodów. W celu rozwiązania tego problemu podjęte zostały działania w ramach doktoratu wdrożeniowego realizowanego we współpracy z wyżej wymienioną firmą nad przygotowaniem nowego rozwiązania technologicznego opisywanego w recenzowanej rozprawie.

2. OCENA DOROBKU NAUKOWEGO DOKTORANTA

Zgodnie z ustawą „Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce” stopień doktora nadaje się osobie, która posiada co najmniej 1 artykuł naukowy opublikowany w czasopiśmie naukowym

lub w recenzowanych materiałach z konferencji międzynarodowej, które w roku opublikowania artykułu w ostatecznej formie były ujęte w wykazie sporządzonym zgodnie z przepisami wydanymi na podstawie art. 267 ust. 2 pkt 2 lit. b, lub 1 monografią naukową wydaną przez wydawnictwo, które w roku opublikowania monografii w ostatecznej formie było ujęte w wykazie sporządzonym zgodnie z przepisami wydanymi na podstawie art. 267 ust. 2 pkt 2 lit. a, albo rozdział w takiej monografii.

W swojej dotychczasowej pracy naukowej mgr inż. Henryk Szramowski opublikował 3 artykuły naukowe, z czego 2 artykuły wydane zostały w czasopismach znajdujących się na liście czasopism punktowanych MNiSW (International Journal of Adhesion and Adhesives oraz The Journal of Adhesion). Jest On również współautorem zgłoszenia patentowego nr P.443654 pt. „Kompozycja podkładu adhezyjnego do tworzyw sztucznych oraz sposób jej wytwarzania” złożonego przez Boryszew Spółka Akcyjna. Ponadto Mgr inż. Henryk Szramowski prezentował wyniki swoich prac badawczych na 6 konferencjach naukowych, z czego 5 przeznaczonych było dla doktorantów i studentów.

Dotychczasowy dorobek Doktoranta oceniam pozytywnie i stwierdzam, że spełnia on wymagania stawiane osobom ubiegającym się o nadanie stopnia doktora.

3. OCENA FORMALNA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

Przekazana do oceny rozprawa doktorska mgr inż. Henryka Szramowskiego obejmuje łącznie 289 stron zwartego maszynopisu w formacie A4 o tradycyjnej strukturze pracy naukowej, obejmującą wstęp, części literaturową przedstawiającą analizę aktualnego stanu wiedzy i techniki z zakresu tematyki rozprawy doktorskiej oraz część eksperymentalną obejmującą cel i zakres pracy, materiały i metody badawcze, wyniki prac badawczych podzielone na część badawczą, wdrożeniową i porównawczą wraz z ich omówieniem oraz wnioski. Pracę kończy spis bibliografii liczący 304 pozycje oraz materiały dodatkowe obejmujące tabele przedstawiające m.in. parametry i warunki wszystkich przeprowadzonych syntez chemicznych, liczbowe wyniki badań zmodyfikowanego polipropylenu tj. badanie przyczepności powłoki lakierniczej, badanie wytrzymałości na oddzieranie oraz zwilżalności i obliczeń swobodnej energii powierzchniowej.

Przedstawiona do oceny rozprawa doktorska jest poprawna pod względem formalnym. Jest to praca o charakterze analityczno-eksperymentalnym o typowym dla tego typu prac układzie wzbogaconym o część wdrożeniową i porównawczą. Rozprawę charakteryzuje przejrzysty układ oraz właściwy podział treści na rozdziały. Praca jest napisana poprawnym językiem, choć czasami zdarzają się pewne drobne niedoskonałości i nieprecyzyjne określenia.

Stosowane pojęcia i terminologia nie budzą większych zastrzeżeń. Zamieszczone w tekście elementy ilustracyjne oraz tabele poprawnie prezentują dokonania i osiągnięcia Doktoranta.

4. OCENA MERYTORYCZNA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

4.1. Część literaturowa

Część literaturowa rozprawy doktorskiej składa się z 9 rozdziałów obejmujących zagadnienia związane z tematyką dysertacji i prowadzonych prac badawczych.

W rozdziałach 1 oraz 2 Doktorant przedstawia główne pojęcia związane ze zjawiskiem adhezji i kohezji, a także przybliżył najpopularniejsze teorie opisujące połączenia adhezyjne. W swojej rozprawie doktorskiej Doktorant szczegółowo opisuje teorie termodynamiczną, mechaniczną, dyfuzyjną, elektrostatyczną oraz słabej warstwy granicznej. Doktorant poprawnie wskazuje teorię o największym znaczeniu (teoria termodynamiczna) słusznie zauważając jednak, że w rzeczywistych złączach adhezyjnych może przenikać się jednocześnie kilka teorii adhezji.

W rozdziałach 3 oraz 4 Doktorant podejmuje tematykę zwilżalności, określania kątów zwilżania i interpretacji wyników tych badań, ze szczególnym uwzględnieniem obliczania swobodnej energii powierzchniowej warstwy wierzchniej różnych materiałów. Doktorant szczegółowo opisuje zagadnienia związaną ze zwilżalnością podając m.in. podstawy teorii tego zjawiska oraz wpływ różnych czynników na zwilżalność warstwy wierzchniej. Doktorant ponadto krótko charakteryzuje wybrane metody wyznaczania kątów zwilżania m.in. metodę siedzącej kropli, pęcherzyka powietrza, geometryczną i płytki Wilhelmy'ego. Więcej uwagi Doktorant poświęca na interpretację wyników pomiarów kątów zwilżania, w tym, przede wszystkim metodom wyznaczania swobodnej energii powierzchniowej. Doktorant przedstawia i szczegółowo opisuje następujące metody obliczania swobodnej energii powierzchniowej: metoda Fowkesa, metoda Owensa-Wendta, metoda Wu, Van Ossa-Chaunhury'ego-Gooda, metoda Zismana oraz metoda Neumanna.

W rozdziale 5 Doktorant opisał procesy malowania i klejenia poliolefin skupiając się na zagadnieniach związanych z trudnościami w obróbce materiałów polimerowych tymi metodami, a także wskazał na konieczność wstępnego przygotowania powierzchni poliolefin przed operacjami malowania i klejenia.

W rozdziałach 6 oraz 7 Doktorant opisał zagadnienia istotne pod kątem otrzymania dobrych jakościowo połączeń adhezyjnych tj. wstępne przygotowanie powierzchni oraz podstawowe metody obróbki powierzchniowej. Do wstępnych metod przygotowania powierzchni wpływających znacząco na poprawę właściwości adhezyjnych połączeń

Doktorant poprawnie zaliczył oczyszczanie i odłuszczenie oraz obróbkę mechaniczną. Metody te poprzez usunięcie zanieczyszczeń, słabej warstwy granicznej oraz nadanie odpowiedniej chropowatości istotnie zwiększają wytrzymałość złącz adhezyjnych. Dodatkowo Doktorant scharakteryzował i opisał najpowszechniej stosowane metody obróbki powierzchniowej stosowane w procesach klejenia poliolefin takie jak: aktywacja chemiczna, aktywacja elektrochemiczna, aktywacja płomieniowa, aktywacja koronowa, aktywacja plazmowa, aktywacja laserowa. W opisie tych metod Doktorant przedstawił zalety i wady tych metod, typowe zastosowania oraz parametry/czynniki wpływające na efekty danego procesu obróbki powierzchni, a także porównanie efektów niektórych metod między sobą.

W rozdziałach 8 oraz 9 Doktorant zajął się zagadnieniami związanymi z primerami, czyli tematyką bezpośrednio związaną z przedmiotem rozprawy doktorskiej. Doktorant opisuje podstawowe pojęcia związane z primerami, mechanizm działania primerów, wady i zalety primerów, a także wybrane grupy związków chemicznych, które stosowane są jako primery w procesach klejenia materiałów. Oprócz szczegółowego opisu mechanizmów działania primerów Doktorant opisuje również wpływ różnych czynników (czas kontaktu, temperatura, rodzaj rozpuszczalnika, stężenie substancji aktywnej, ciężar cząsteczkowy substancji aktywnej, stopień krystaliczności substancji aktywnej, lepkość, dodatki i napelniacze, rodzaj i struktura podłoża) na efekty i efektywność działania tych związków.

Część literaturową rozprawy doktorskiej oceniam pozytywnie. Zaproponowane przez Doktoranta rozdziały i treści zawarte w tych rozdziałach są wystarczające do poprawnego zrozumienia podejmowanej przez Doktoranta problematyki badawczej. Doktorant nie ustrzegł się jednak pewnych niedociągnięć związanych z tym fragmentem rozprawy doktorskiej. W części literaturowej brakuje przede wszystkim rozdziału podsumowującego analizę aktualnego stanu techniki dotyczącego stosowania primerów w procesach klejenia materiałów polimerowych, w której Doktorant uzasadniłby kierunek podejmowanych prac badawczych. Pewne uwagi można mieć również do zaproponowanej przez Doktoranta bibliografii. Spośród zacytowanych pozycji źródłowych tylko niewielką ich liczbę stanowią pozycje wydane później niż 2020 rok. Uwaga ta jest szczególnie istotna w przypadku rozdziału 8, gdzie Doktorant wypisuje i wymienia wybrane związki chemiczne, które są stosowane jak primery. Brak jest zatem najbardziej aktualnych informacji o istotnym aspekcie rozprawy doktorskiej. Do mniejszych uwag dotyczących części literaturowej zaliczyć można brak cytowań popierających niektóre stwierdzenia Doktoranta, drobne błędy językowe i gramatyczne, stosowane czasami przez Doktoranta „skrótowe myślowe” utrudniające odbiór niektórych fragmentów tej części

rozprawy doktorskiej. Nie są to jednak istotne błędy dlatego pominięto ich dokładne wyszczególnienie.

4.2. Część eksperymentalna

Część eksperymentalna rozprawy doktorskiej zaczyna się przedstawieniem przez Doktoranta celu i zakresu podejmowanych prac badawczych. Tematyka podejmowanych prac badawczych wynika bezpośrednio z problemów technologicznych występujących w firmie Maflow Plastics Poland z Ostaszewa Toruńskiego producenta części samochodowych z tworzyw polimerowych. Problem ten polega na odklejaniu się szyb gradziowych. W dotychczasowym procesie technologicznym firma używa komercyjnie dostępnego promotora adhezji (primera Adhesion Promoter 4298UV) opartego na chlorowanych poliolefinach. Podkład ten posiada kilka wad: jest kosztowny, klejący i łatwo przywiera do rękawic i rąk pracowników, którzy przenoszą go na inne obszary części niepoddane klejeniu, lepki przez co warstwa primera różni się lokalnie grubością, powodując naprężenia w powstałym złączu klejowym. Ponadto Adhesion Promoter 4298UV zawiera substancje potencjalnie niebezpieczne (chlorowane poliolefiny), które nie są stabilne i ulegają dysocjacji z wydzieleniem chloru, co powoduje spadek ich właściwości adhezyjnych, naraża metalowe przedmioty na wpływ korozji, wpływa na bezpieczeństwo pracowników i stwarza możliwość przedostania się chloru do środowiska naturalnego.

Zaproponowanym przez Doktoranta rozwiązaniem tego problemu ma być zastąpienie dotychczas stosowanego promotora adhezji nowym produktem, którego skład zostanie opracowany w ramach prac badawczych przedstawionych w recenzowanej rozprawie doktorskiej. W związku z powyższym Doktorant sformułował główną hipotezę badawczą, która brzmi: „Możliwe jest zastąpienie chlorowanych poliolefin przez substancje niechlorowane w składzie primera i uzyskanie zbliżonej lub większej wytrzymałości na oddzieranie”. Zaproponowana przez Doktoranta główna hipoteza badawcza, choć dosyć ogólna, sformułowana jest w sposób poprawny, a jej treść odpowiada zakresowi tematycznemu rozprawy doktorskiej i podejmowanym pracom badawczym.

Zaproponowane przez Doktoranta metody badawcze, które wykorzystał w toku prowadzonych prac zostały dobrane odpowiednio do zakresu tematycznego rozprawy doktorskiej i rozwiązywanego problemu badawczego i technologicznego. Doktorant w swojej rozprawie doktorskiej wykorzystuje takie metody badawcze jak:

- pomiar kąta zwilżania przy użyciu dwóch cieczy: wody (ciecz polarna) i diiodometanu (ciecz niepolarna);

- obliczanie swobodnej energii powierzchniowej metodą Owensa-Wendta;
- spektroskopia całkowitego odbicia w podczerwieni (ATR-FTIR);
- analiza elementarna (CHN);
- skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM);
- spektroskopia rentgenowska z dyspersją energii (EDX)
- badanie wytrzymałości na oddzieranie (peel 180°);
- mikroskopia sił atomowych (AFM);
- badanie przyczepności powłoki lakierniczej – test kratki.

Metody te są typowymi i podstawowymi metodami badawczymi stosowanym w badaniach dotyczących warstwy wierzchniej materiałów polimerowych i jej modyfikacji w zakresie analizy składu chemicznego i struktury topograficznej, a także typowymi metodami badania i analizy połączeń adhezyjnych. Wybór metodyki oceniam zatem jako poprawny.

Część eksperymentalną rozprawy doktorskiej Doktorant podzielił na trzy części: część badawczą, część wdrożeniową oraz część porównawczą. Zgodnie z deklaracjami Doktoranta wszystkie trzy obszary były prowadzone jednocześnie, a część wdrożeniowa zawierała największą ilość eksperymentów i badań. Z analizy treści rozprawy doktorskiej wynika jednak, że to część badawcza ma największe znaczenie pod względem uzyskania nowej wiedzy i to ona stanowi najważniejszą część rozprawy doktorskiej. Niemniej jednak również część wdrożeniowa jest istotnym elementem rozprawy doktorskiej, która umożliwia częściowe zastosowanie wyników własnych badań naukowych w postaci oryginalnego rozwiązania w sferze gospodarczej.

Część badawcza stanowi rozszerzenie obecnej wiedzy na temat substancji używanych do komponowania podkładów adhezyjnych do poliolefin. W tej części Doktorant podejmuje próbę syntezy nowych, nieznanych w tym zastosowaniu substancji, o różnych stopniach szczepienia, zwiększających przyczepność poliolefin. Substancje te mają być możliwe do wykorzystania jako aktywne składniki primera. Prowadzone prace badawcze miały ponadto umożliwić lepsze zaznajomienie się z wpływem różnych substancji na przyczepność polipropylenu.

Analizując aktualny stan techniki Doktorant wyciągnął wnioski, że chlorowane poliolefiny (CPO) występują w wielu składach primerów do trudnozwilżalnych tworzyw termoplastycznych. Jednakże producenci chlorowanych poliolefin zgłaszają, że materiały te odznaczają się niską stabilnością w kontakcie z powietrzem. Skłoniło to Doktoranta do poszukiwania zamiennika dla chlorowanych poliolefin w składzie primera i stanowiło

podstawę prac badawczych prezentowanych w tej części rozprawy doktorskiej. Swoją uwagę Doktorant skierował na poliolefiny modyfikowane polarnymi monomerami, które stanowią ciekawą i mało poznaną alternatywę dla primerów opartych o CPO. Do szczególnie interesujących aspektów tego zagadnienia Doktorant zaliczył m.in. wpływ różnych monomerów oraz stopień szczeplenia na właściwości adhezyjne polipropylenu.

W początkowej fazie prac badawczych Doktorant podjął prace nad procesem umożliwiającym zwiększenie zdolności polipropylenu do reaktywnego szczeplenia poprzez jego wcześniejszą modyfikację. W tym celu postanowił wykorzystać proces ozonowania, stawiając poboczną hipotezę badawczą: „Degradacja ozonowa polipropylenu, poprzez powstanie większej ilości centrów rodnikowych, zwiększy zdolność do reaktywnego szczeplenia tego polimeru przy użyciu bezwodnika maleinowego i kwasu akrylowego”. W ramach prac badawczych Doktorant wykonał 7 syntez wstępnych z wykorzystaniem ozonowanego polipropylenu. Założone podejście nie okazało się jednak skuteczne. Przeprowadzone syntezы, a także wykonane i przeanalizowane prace badawcze pokazały, że pierwsze próby funkcjonalizacji polipropylenu nie powiodły się. Nieskuteczne próby nawet długotrwałego ozonowania wykazały, że polipropylen jest wyjątkowo odpornym chemicznie polimerem, w proces jego szczeplenia należy przeprowadzić innymi metodami. Pomimo niepowodzenia prac badawczych zaplanowane i wykonane przez Doktoranta czynności, a także analiza otrzymanych wyników badań zostały przeprowadzone poprawnie i nie budzą one żadnych zastrzeżeń. Z otrzymanych rezultatów Doktorant wyciągnął właściwe wnioski, które wykorzystał do prawidłowego zaplanowania dalszych prac badawczych w ramach rozprawy doktorskiej.

Brak sukcesów w pierwszej fazie prac badawczych zmusił Doktoranta do zweryfikowania pierwotnych założeń i zmiany sposobu otrzymywania opracowywanego primera. Doktorant postanowił zastosować klasyczną metodę rodnikową z zastosowaniem odpowiednich inicjatorów. W mojej ocenie było to podejście właściwe.

Podczas drugiej fazy prac badawczych Doktorant przeprowadził 69 syntez. W reakcjach rodnikowych polipropylen funkcjonalizowano przy użyciu kwasu akrylowego, metakrylanu glicydylu, styrenu, bezwodnika maleinowego, bezwodnika ftalowego i alkoholu allilowego. Ponadto polipropylen poddano próbom utleniania za pomocą kwasu chlorosulfonowego lub oleum. Prowadzono również reakcje hydrolizy pierścienia bursztynowego i otwarcia pierścienia epoksydowego. Efekty funkcjonalizowania polipropylenu Doktorant oceniał wykorzystując metody FTIR, SEM oraz EDX. Dobór metod badawczych jest poprawny.

Pierwsze syntezy przeprowadzone przez Doktoranta polegały na doborze warunków prowadzenia reakcji, rodzaju i stosunku inicjatora do polimeru bazowego oraz ilości monomeru w syntezie metodą wolnorodnikowego szczepienia. Z przeprowadzonych syntez Doktorant wyciągnął poprawne wnioski, które wykorzystał w dalszej części rozprawy doktorskiej. Zauważył m.in., że stosowanie zbyt małej ilości polipropylenu w reakcji syntezy utrudnia wiarygodne wyznaczenie stopnia szczepienia po procesie funkcjonalizowania. Tylko w przypadku kilku zastosowanych monomerów reakcja szczepienia powiodła się, istotne znaczenie miał rodzaj stosowanego rozpuszczalnika, a także rodzaj zastosowanego inicjatora.

W dalszej części badań Doktorant zwiększył ilość stosowanego w syntezach polipropylenu, a co za tym idzie również ilość pozostałych substratów syntezy. W pracach tych Doktorant określał ponadto wpływ rodzaju, ilości, rozproszenia katalizatora reakcji oraz rozpuszczalnika na proces funkcjonalizacji polipropylenu metakrylanem glicydylu. W toku przeprowadzonych prac badawczych Doktorant stwierdził, że modyfikacja kwasem akrylowym i metakrylanem glicydylu była najbardziej efektywna. Dla tego rodzaju funkcjonalizacji uzyskano maksymalne stopnie szczepienia. Również efekty uzyskane za pomocą kwasu chlorosulfonowego i styrenu były satysfakcjonujące. W przypadku innych rodzajów funkcjonalizacji (alkohol allilowy, bezwodnik ftalowy, bezwodnik maleinowy, otwarcie pierścienia epoksydowego przy użyciu aminy) uzyskano niskie wartości stopnia szczepienia. Dodatkowo zauważono, że funkcjonalizowane produkty reakcji zmieniały swój wygląd wraz z rodzajem zastosowanej modyfikacji. Polimery uzyskane w modyfikacji polipropylenu kwasem akrylowym oraz chlorosulfonowym były miękkie i elektryzowały się. Odwrotnie, szczepienie styrenem jak i bezwodnikami prowadziło do powstania zbitych, twardych brył, które były trudne do rozdzielenia oraz nie elektryzowały. Wyniki te są bardzo interesujące i stanowią ważne źródło informacji w zakresie procesów szczepienia polipropylenu.

Ostatnimi pracami prowadzonym przez Doktoranta w części badawczej rozprawy doktorskiej były prace związane z określeniem wytrzymałości adhezyjnej primerów otrzymanych z wykorzystaniem wybranych zsyntetyzowanych produktów rodnikowej funkcjonalizacji polipropylenu. Przeprowadzony trzy typy badań wytrzymałości adhezyjnej: badanie wytrzymałości na oddzieranie (peel 180° strength), badania przyczepności powłoki lakierniczej (cross-cut test) oraz badanie zwilżalności i swobodnej energii powierzchniowej. Badania zostały przez Doktoranta dobrane właściwie do zakresu określanych parametrów. Z przeprowadzonych przez Doktoranta badań wynika, że wytrzymałość adhezyjna w dużej mierze zależy od sposobu przeprowadzonej modyfikacji. Modyfikacje, które prowadzą do największego wzrostu właściwości adhezyjnych polipropylenu to funkcjonalizacja

metakrylanem glicydylu i styrenem. Niewiele niższe wyniki testów adhezyjnych uzyskano przy modyfikacji polipropylenu bezwodnikiem maleinowym, alkoholem allilowym, kwasem akrylowym i po sulfonowaniu. Niektóre z rodzajów funkcjonalizacji nie powodowały zmiany właściwości adhezyjnych polipropylenu. Wśród nich były polimery funkcjonalizowane w dużym stopniu kwasem akrylowym, alkoholem allilowym, metakrylanem glicydylu, sulfonowane, poddane otwarciu pierścienia epoksydowego lub hydrolizie. Dodatkowo na podstawie badań stwierdzono, że często dla niskich stopni modyfikacji uzyskiwano znacznie wyższe rezultaty adhezyjne przy jednoczesnym zwiększeniu hydrofilowości podłoża (większa wartość SEP). Doktorant słusznie stwierdza, że połączenie tych dwóch faktów prowadzi do wniosku, że mniejsza polarność składników primera połączona z silnymi interakcjami dyspersyjnymi prowadzi do wzrostu adhezji, a może wynikać to z łatwiejszego przenikania hydrofobowych makrocząsteczek sulfonowanego polipropylenu w matrycy podłoża.

Przeprowadzone przez Doktoranta prace w części badawczej oceniam pozytywnie. Największym brakiem tej części rozprawy doktorskiej jest jednak brak rozdziału będącego podsumowaniem wszystkich przeprowadzonych prac badawczych. W rozdziale tym powinna znaleźć się przede wszystkim informacja o ostatecznym i proponowanym składzie opracowywanego primera, który jest bezpośrednim rezultatem tej części rozprawy i który będzie planowym przedmiotem wdrożenia. W toku oceny części badawczej rozprawy doktorskiej nasuwa się również kilka wątpliwości/uwag/pytań dotyczących merytorycznego aspektu pracy:

1. W przeważającej liczbie tabel przy niektórych pozycjach Doktorant nie podaje wartości lub podaje „brak informacji”. Jak jest tego przyczyna?
2. Na jakiej podstawie Doktorant ustalił ilość składników w poszczególnych syntezach oraz parametry prowadzenia tych syntez?
3. Czemu poszczególne syntezy prowadzone były na różnych polipropylenach? Czy nie wpływa to na rezultaty procesu i końcowe wyniki?
4. Czemu wpływ poszczególnych parametrów procesu sprawdzano jedynie dla syntezy z udziałem metakrylanu glicydylu?
5. Na stronie 145 rozprawy Doktorant podaje informacje, że polimer po 4 latach od przeprowadzenia syntezy charakteryzował się dużą zawartością grup kwasowych (pasmo 1706-1713 cm^{-1}) powstałych w wyniku hydrolizy pierścienia bezwodnikowego. Skąd nagle okres 4 lat. Proszę o wyjaśnienie.
6. Str. – 145 – Przesunięcie pasm o 300 cm^{-1} wydaje się nieprawdopodobne. Proszę o wyjaśnienie tej kwestii.

7. Str. 166 – Co znaczy, że pasma były najbardziej stabilne? Proszę o wyjaśnienie.
8. W pkt. 4.4.3 dotyczącej zmiany ilości katalizatora dokonano również zmiany ośrodka. Czy nie wpływa to na efekty syntezy?
9. Doktorant w kilku miejscach rozprawy doktorskiej używa zamiennie pojęć „stopień szczeplenia” oraz „wydajność reakcji” Czy nie dotyczy to jednak innych zagadnień? Proszę o wyjaśnienie.
10. Proszę o wyjaśnienie dlaczego dodatek katalizatora w syntezie 48 spowodował obniżenie stopnia szczeplenia w syntezie 48?
11. Str. 177 – „Reakcja hydrolizy bezwodnika bursztynowego...”. Skąd nagle bezwodnik bursztynowy?
12. Jakie było kryterium wyboru 41 polimerów do badań wytrzymałości adhezyjnych primerów? Proszę o wyjaśnienie.
13. Drobne uwagi redakcyjne:
 - Brak skali na niektórych obrazach SEM. Dodatkowo Doktorant zamieszcza i porównuje obrazy SEM poszczególnych produktów syntezy, które wykonane są przy innym powiększeniu. Jest to podejście niewłaściwe.
 - Str. 143. W tekście Doktorant podaje, że synteza 21 była przeprowadzona przy użyciu 5 g polipropylenu Total PCC 6742. W tabeli 22 umieszczono natomiast informację, że masa wynosiła 1g.
 - Str. 148 – Monomery w ciele stałym – powinno być raczej „w postaci ciała stałego”.
 - W tabeli 28 brak syntezy 22. Dodatkowo stopień szczeplenia próbki 53 podany w tabeli (5,4%) nie odpowiada stopniowi szczeplenia podanemu w tekście (7,6%).
 - Na rysunku 55 brak widma produktu syntezy 22.
 - Str. 174 – Na podstawie rysunku 64 nie jesteśmy w stanie ocenić chropowatości.

Część wdrożeniowa rozprawy doktorskiej obejmuje przygotowanie podkładu adhezyjnego z produktów występujących komercyjnie (polipropylen funkcjonalizowany bezwodnikiem maleinowym, rozpuszczalniki, żywice pomocnicze, substancje dodatkowe) skutecznie zwiększającego przyczepność polipropylenu stosowanym przez firmę procesie technologicznym. Zgodnie z założeniami Doktoranta gotowy primer powinien być łatwy i szybki do przygotowania na dużą skalę produkcyjną.

W części wdrożeniowej Doktorant przeprowadził serię badań, które prowadziły do wyselekcjonowania substancji powodującej wzrost przyczepności polipropylenu. Na podstawie przeprowadzonych badań Doktorant stwierdził, że spośród zaproponowanych metod poprawy

przyczepności (substancje trawiące powierzchnię, olejki eteryczne, szczepiony polipropylen) to polipropylen szczepiony bezwodnikiem maleinowym (PP-g-MAH) wykazał największy potencjał wdrożeniowy. Maksymalną wytrzymałość połączeń skutkującą kohezyjnym zniszczeniem próbek osiągnięto przy stężeniu 0,15% wag. PP-g-MAH, a uzyskana wartość była niewiele niższa od wartości uzyskanej dla komercyjnego primera Adhesion Promoter 4298UV stosowanego w Maflow Plastics Poland. Wadą stosowania szczepionego polipropylenu było jednak to, że nawet przy tak niskim stężeniu tego związku, warstwa nałożonego primera była widoczna w postaci białych wtrąceń lub smug. Problem ten Doktorant postanowił rozwiązać poprzez dodanie do kompozycji primera dodatkowych substancji takich jak: stearynian sodu, wazelinę, tereftalan bis(2-etyloheksylu) (TDO), tereftalan dibutyłu (TBO) lub sulfobursztynian sodu Aerosol OT-70PG (surfaktant). Przyjęte rozwiązanie okazało się skuteczne i pozwoliło (przy odpowiednim stężeniu dodatkowego składnika) na wyeliminowanie powstających wad.

Doktorant wykazał ponadto, że duży wpływ na wytrzymałość połączeń adhezyjnych miały parametry procesu klejenia. Zgodnie z przewidywaniami, duży wpływ na wytrzymałość połączeń klejowych miała temperatura oraz rodzaj rozpuszczalnika. Najwyższe wyniki wytrzymałościowe osiągnięto przy nakładaniu primerów na gorąco (100°C) oraz stosując jako rozpuszczalnik dekalinę, która jest zbliżona do polipropylenu pod względem budowy chemicznej. Według Doktoranta duży wpływ tych parametrów potwierdza dyfuzyjny mechanizm powstawania złącz klejowych, co jest rozumowaniem poprawnym. W tej części rozprawy Doktorant sprawdził również wpływ dodatków żywic pomocniczych na wytrzymałość połączeń adhezyjnych. Do testów użyto 5 żywic: dwóch akrylowych, dwóch poliestrowych oraz jedną żywicę poliuretanową. W toku prowadzonych prac badawczych Doktorant wykazał, że jedynie w przypadku żywicy poliuretanowej uzyskano wysokie wyniki wytrzymałościowe niezależnie od stosowanego stężenia. Pozostałe żywice powodowały zmniejszenie wytrzymałości adhezyjnej utworzonych połączeń klejowych. W podsumowaniu tej części rozprawy Doktorant zauważa, że poprzez odpowiedni dobór stężenia i rozpuszczalnika możliwe jest obniżenie temperatury nakładania podkładów adhezyjnych na bazie PP-g-MAH przy zachowaniu przyczepności.

Zaproponowane i przeprowadzone przez Doktoranta prace badawcze w tej części rozprawy doktorskie, a także zaproponowana metodyka badawcza oraz analiza i interpretacja uzyskanych wyników są w większości poprawne. Największa uwaga dotycząca części wdrożeniowej rozprawy doktorskiej dotyczy natomiast przedmiotu samego wdrożenia. Analizując zakres przeprowadzonych w części wdrożeniowej prac nasuwa się zasadnicze pytanie, po co Doktorant realizował badania w części badawczej, skoro ich rezultatów nie

wykorzystał w części wdrożeniowej. Przebieg rozwiązania napotkanego w firmie problemu technologicznego powinien obejmować opracowanie w części badawczej nowego rozwiązania, a następnie jego wdrożenie w części wdrożeniowej rozprawy doktorskiej. W swojej rozprawie Doktorant nie zastosował tego schematu przez co podejmowane działania nie wydają się do końca spójne. Co prawda mamy wspólny produkt element w postaci polipropylenu szczepionego bezwodnikiem maleinowym, badania w obu częściach nie wydają się jednak mocno związane ze sobą. W toku oceny części wdrożeniowej rozprawy doktorskiej nasuwa się również kilka wątpliwości/uwag/pytań dotyczących merytorycznego aspektu pracy:

1. Czemu Doktorant nie wykorzystał efektów prac części badawczej w części wdrożeniowej rozprawy doktorskiej?
2. Na jakiej podstawie Doktorant dobrał skład roztworów kwasów stosowanych do modyfikacji powierzchni polipropylenu?
3. Ocena wizualna efektów modyfikowania polipropylenu to trochę ograniczona metoda oceny otrzymanych zmian? Czemu nie wykorzystano metod instrumentalnych np. mikroskopu?
4. Czy Doktorant jest pewny, że w skład primera Adhesion Promoter 4298UV wchodzi chlorowane poliolefiny? W karcie producent podaje „chlorinated rubber” (chlorowana guma), co nie świadczy jednoznacznie o zawartości poliolefin.
5. Czemu w przypadku wszystkich roztworów stężenia poszczególnych składników są różne? Jak wpływa to na możliwość porównania uzyskanych wyników?
6. Drobne uwagi redakcyjne:
 - Tabela 49 - Zwilżalność w mJ/m^2 ?
 - Rys. 78, 79, 82, 84, 87, 88, 91-93 – punkty osi x na krzywych nie odpowiadają wartościom podanym w tekście/tabelach.

W części porównawczej rozprawy doktorskiej Doktorant dokonał porównania metody nakładania primerów względem innych technik obróbki powierzchniowej polipropylenu, a także sprawdził jaka będzie efektywność niechlorowanego primera również względem innych grup materiałów. W tej części przedstawił również testy wdrożeniowe na maszynie wytrzymałościowej, która sprawdza całe zmontowane części produkowane w firmie Maflow Plastics Poland.

Doktorant poddał obróbce podłoże polipropylenowe za pomocą 12 metod obróbki wstępnej stwierdzając, że każda z nich ma wyraźny i odmienny wpływ na powierzchnię polimeru. Do oceny skuteczności tych technik Doktorant wykorzystał sześć metod badawczych: wyznaczanie kątów zwilżania i swobodnej energii powierzchniowej, skaningowy

mikroskop elektronowy (SEM), analizę EDX, mikroskop sił atomowych (AFM), badania wytrzymałości adhezyjnej poprzez odrywanie taśmy klejącej oraz test kratki (cross-cut test). Doktorant w toku prac badawczych stwierdził, że oddziaływanie poszczególnych metod modyfikacji powierzchni następowało poprzez zmianę zwilżalności, usuwanie słabej warstwy granicznej, wprowadzanie grup tlenowych, chropowacenie czy promowanie dyfuzji łańcuchów polimerowych w celu wytworzenia stabilnej interfazy na styku podłoże – spoiwo.

W przypadku oceny możliwości zastosowania primerów opartych na szczepionym polipropylenie Doktorant przeprowadził badania z udziałem 3 różnych podłoży: polipropylenu, szkła sodowego oraz aluminium. Doktorant przedstawił wyniki przeprowadzonych prac badawczych nie skupiając się jednak zbyt na wyciągnięciu wniosków z tych prac.

Część porównawcza, pomimo braku cech nowości naukowej, jest bardzo ciekawym elementem rozprawy doktorskiej. Stanowi ona cenne źródło informacji o podobieństwach i różnicach różnych metod przygotowania powierzchni polipropylenu, a także o efektach modyfikowania warstwy wierzchniej polipropylenu różnymi metodami. Również sprawdzenie możliwości zastosowania primera opartego na szczepionym polipropylenie do klejenia innych podłoży jest ciekawym fragmentem rozprawy doktorskiej i stanowić może punkt wyjścia do dalszych prac badawczych. Zaprezentowane przez Doktoranta wyniki testów wytrzymałościowych nowego rozwiązania potwierdziły jego skuteczność i potencjał wdrożeniowy. Część dotycząca badań wytrzymałościowych nowego rozwiązania powinna się jednak znaleźć w części wdrożeniowej rozprawy doktorskiej, a nie części porównawczej, gdyż prezentowane w niej wyniki bez wątpienia dotyczą wdrożeniowego aspektu rozprawy doktorskiej.

W toku oceny części wdrożeniowej rozprawy doktorskiej nasuwa się również kilka wątpliwości/uwag/pytań dotyczących merytorycznego aspektu pracy:

1. Str. 236 – „Doktorant w rozprawie pisze Rysunek 97 pokazuje widmo rentgenowskie uzyskane dla próbki niepoddanej obróbce, która wykazuje dużą zawartość zanieczyszczeń i niski poziom tlenu.”. W rzeczywistości zawartość tlenu w próbce 0 wynosi 46,7%, co nie jest wartością nisko. W czystym polipropylenie w ogóle nie powinno być tlenu. Skąd zatem znalazł się o w badanej próbce? Doktorant nie wyjaśnia tego w tekście.
2. Czemu w badaniach zastosowania primerów do innych podłoży zastosowano akurat te produkty? Brak wyjaśnienia w tekście rozprawy.
3. Czemu czekano aż 30 dni przed wykonaniem prób zrywania połączeń adhezyjnych?
4. Drobne uwagi redakcyjne:

- Rys. 98 – Brak próbki PA.
- Str. 239 – Zamiast pojęcia szorstkość, Doktorant powinien stosować chropowatość.


4.3. Podsumowanie oceny merytorycznej

Podsumowując ocenę merytoryczną osiągnięcia będącego podstawą recenzowanej rozprawy doktorskiej można stwierdzić, że prowadzone przez Doktoranta prace badawcze mają bez wątpienia nowatorski i innowacyjny charakter, a uzyskana wiedza stanowi duży wkład w rozwój dyscypliny Nauki chemiczne. Uzyskane wyniki mają duże znaczenie naukowe, stanowiąc istotne uzupełnienie wiedzy w obszarze możliwości poprawy wytrzymałości połączeń adhezyjnych powstających w procesie klejenia polipropylenu za pomocą primerów. Wskazane w ocenie merytorycznej wątpliwości i uwagi nie wpływają na ostateczną – pozytywną – ocenę recenzowanej rozprawy doktorskiej i stanowią raczej podstawę do dalszej dyskusji i wskazanie Doktorantowi dalszych kierunków prac badawczych. Przedmiotem rozprawy doktorskiej jest oryginalne rozwiązanie problemu naukowego połączone z zastosowaniem wyników własnych badań naukowych w sferze gospodarczej. Spełnione jest zatem wymaganie zawarte w ustawie „Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce” stawiane osobom ubiegającym się o stopień naukowy doktora.

5. WNIOSKI KOŃCOWE

Zakres recenzowanej rozprawy doktorskiej kwalifikuje ją do dziedziny Nauk ścisłych i przyrodniczych oraz dyscypliny Nauki chemiczne. Praca doktorska Pana mgr inż. Henryka Szramowskiego odznacza się wystarczającym poziomem naukowym i analitycznym, wnosząc cenny wkład do dyscypliny Nauki chemiczne. Oceniane praca stanowi wartościowe pod względem merytorycznym, poznawczym i aplikacyjnym osiągnięcie naukowe. Prezentowany przez Doktoranta poziom merytoryczny, warsztat badawczy, umiejętność rozpoznawania problemów naukowych oraz biegłość w ich rozwiązywaniu świadczą o jego dojrzałości naukowej. W oparciu o przeprowadzoną ocenę pracy doktorskiej stwierdzam tym samym, że: **Rozprawa doktorska 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” spełnia wymagania ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U. 2018 poz. 1668) i może stanowić podstawę do ubiegania się o stopień naukowy**

doktora w dyscyplinie nauki chemiczne. Wnoszę zatem o dopuszczenie mgr inż. Henryka Szramowskiego do publicznej obrony rozprawy doktorskiej.

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'Henryk Szramowski'.