



SZKOŁA GŁÓWNA GOSPODARSTWA WIEJSKIEGO W WARSZAWIE INSTYTUT NAUK DRZEWNYCH I MEBLARSTWA

Warszawa, dn. 26 listopada 2021 r.

Prof. dr hab. inż. Mariusz Mamiński
Instytut Nauk Drzewnych i Meblarstwa
Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego
w Warszawie
ul. Nowoursynowska 159
02-776 Warszawa

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Henryka Rogozińskiego
pt. „**Cohesion of solvent-based acrylic pressure-sensitive adhesives (PSA)**”

1. Podstawa oceny

Opinia została sporządzona na podstawie decyzji Senatu Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie z dn. 27 września 2021 roku, który powołał mnie na recenzenta wyżej wymienionej rozprawy oraz pisma Dziekana Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej znak WTilCh/A/154/2021 z dn. 05 października 2021r.

2. Przedmiot oceny

Przedstawiona do recenzji rozprawa napisana w języku angielskim obejmuje 174 strony maszynopisu komputerowego, zawiera 86 rycin i 5 tabel w tekście głównym oraz 52 nienumerowane tabele z danymi źródłowymi. Praca doktorska Pana mgr inż. Henryka Rogozińskiego została zrealizowana na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie pod kierunkiem Pana prof. dr hab. inż. Zbigniewa Czecha, uznanego specjalisty w obszarze klejów samoprzylepnych i Pani dr inż. Pauli Ossowicz-Rupniewskiej jako promotora pomocniczego. Dysertacja ma układ typowy dla prac naukowo-badawczych o charakterze eksperymentalnym. Składa się z 7 rozdziałów głównych oraz 4 rozdziałów uzupełniających obejmujących spis wykorzystanej literatury, spis publikacji własnych oraz streszczenia w języku polskim i angielskim. W pracy wykorzystano 78 artykułów naukowych, 32 patenty, 21 pozycji książkowych i rozpraw naukowych, 1 normę przedmiotową oraz 13 innych źródeł.

3. Ocena ogólna

W ostatnich latach obserwuje się wyraźny wzrost zainteresowania klejami samoprzylepnymi, zarówno ogólnego przeznaczenia, jak i do zastosowań specjalnych. W tym świetle podjęty

przez mgra inż. Henryka Rogozińskiego temat ma znaczenie zarówno naukowe, jak i użyteczne, wpisuje się w atrakcyjne poznawczo obszary badań naukowych ukierunkowanych na określenie funkcjonalnych cech poliakrylanowych klejów samoprzylepnych i bez wątpienia może być podstawą rozprawy naukowej w dziedzinie nauk inżyniersko-technicznych w dyscyplinie inżynieria chemiczna.

Ważny element oceny stanowi poprawność zrealizowanego celu badań, jak również użyteczny charakter pracy. Trudnością w projektowaniu nowych klejów PSA jest – jak słusznie zauważa Autor – znalezienie formułacji kleju, która zapewni właściwą relację trzech cech, tj. lepności, adhezji i kohezji, na pożądanym technologicznie poziomie – również w warunkach podwyższonej temperatury.

Opisane w pracy badania obejmują syntezę czterech klejów samoprzylepnych na podstawie monomerów akrylowych o zmiennej zawartości kwasu akrylowego sieciowanych trzema związkami należącymi do różnych klas: acetyloacetonianem glinu (AIACA), N-metyloazirydyną (Trazidina VN) i heksametylolomelaminą (Cymel 303 LF) oraz badania wpływu sposobu sieciowania na właściwości fizykochemiczne i użytkowe usieciowanej warstwy kleju, które określono metodami normowymi.

Cel pracy został jasno wyartykułowany i wskazuje na próbę powiązania formułacji klejów z ich właściwościami użytkowymi. Należy jednak zaznaczyć, że nie została jednoznacznie przedstawiona hipoteza badawcza, co jest dostrzegalnym mankamentem rozprawy, a która powinna stanowić nieodłączny element opracowania naukowego. Podjęte zagadnienie jest atrakcyjne zarówno w sensie poznawczym jak i naukowym. I choć w pracy mgra inż. Henryka Rogozińskiego problem naukowy i element nowości naukowej nie zostały wyrażone dostatecznie dobitnie, to można je odnaleźć w podrozdziale 2.8 *Summary of background*.

Ilość danych z przeprowadzonych prac eksperymentalnych – mimo że dotyczą tylko trzech mierzonych parametrów (lepności, adhezji i kohezji) – jest bardzo duża, a badania zostały skrupulatnie i rzetelnie zrealizowane. Stosowane metody badawcze są głównie oparte na rutynowych procedurach znormalizowanej oceny klejów samoprzylepnych, a badania wykraczające poza standardowe procedury to określenie polidispersyjności, temperatur zeszklenia i lepkości. Uwagę jednak zwraca dość zachowawcza i niezbyt szeroka paleta badanych cech warstw klejowych. Należy żałować, że poza lepnością, adhezją i kohezją nie podjęto prób szerszego opisu usieciowanych klejów – np. pod względem budowy chemicznej, właściwości termomechanicznych czy termicznych. Może Autor wyjaśni dlaczego wybrał taki zakres prac?

Wykorzystanie dodatkowych metod instrumentalnych pozwoliłoby Autorowi po pierwsze uwypuklić swoją interdyscyplinarność, a po wtóre dokonać pogłębionego opisu badanych materiałów i tym samym poszerzyć zasób wytworzonej nowej wiedzy.

Podejście metodyczne obejmuje badania takich cech jak wytrzymałość i odporność termiczna wg norm AFERA 4015, AFERA 4001, FINAT FM8 oraz SAFT, które umożliwiły Doktorantowi określić w sposób obiektywny, bo ilościowy, cechy użytkowe badanych klejów i znaleźć zależności między formulacją kleju ze szczególnym uwzględnieniem stężenia i rodzaju związku sieciującego a jego właściwościami technologicznymi. Pozwoliły też określić graniczne stężenia związków sieciujących zapewniających akceptowalne technologicznie parametry wytrzymałościowe.

Praca napisana jest poprawnym językiem w konwencji przyjętej dla rozpraw naukowych w naukach przyrodniczych i technicznych. Niemniej w pracy można doszukać się błędów językowych, stylistycznych i terminologicznych wynikających w głównej mierze z tłumaczenia na język angielski. Należy jednak podkreślić, że ten aspekt nie ma wpływu na ocenę wartości merytorycznej rozprawy.

Podjęte i przeprowadzone z sukcesem badania właściwości fizykochemicznych i mechanicznych warstw klejów samoprzylepnych sieciowanych acetyloacetonianu glinu, N-metyloazirydyną i heksametylolomelaminą są wartościowe tak z naukowego, jak i użytkowego punktu widzenia. Wobec powyższych stwierdzam, że wypracowane przez mgra inż. Henryka Rogozińskiego rezultaty badań poszerzają wiedzę z zakresu materiałów samoprzylepnych wnosząc do niej nowe wartości poznawcze.

4. Ocena szczegółowa

Tekst poprzedzony jest wykazem użytych skrótów, akronimów i symboli, co bardzo ułatwia czytanie rozprawy. Jednak nie wszystkie akronimy użyte w tekście zostały objęte wykazem – np. HR7 w podpisie ryc. 80 na str. 114.

Układ poszczególnych rozdziałów jest poprawny, jednak zastrzeżenia budzi ich numeracja, która zwyczajowo nie obejmuje spisu literatury i rozdział ten pozostawia się nienumerowany, podobnie jak końcowe streszczenia w języku polskim i angielskim.

W rozdziale 1. *Introduction* (str. 8-9) Autor uzasadnia wybór i celowość podjętego tematu. Rozdział 2. *Theoretical background* (str. 10-41) jest obszernym, dobrze przemyślanym wprowadzaniem do tematyki materiałów samoprzylepnych z uwzględnieniem podziału klejów PSA i podstaw chemicznych ich syntezy oraz roli sieciowania i jego wpływu na finalne właściwości warstwy klejowej. Autor w rozdziale uwzględnił opis zjawisk fizykochemicznych

determinujących oddziaływania adhezyjne, jednak są one dość ogólne i pominięte zostały oddziaływania na granicy faz, których przedstawienie byłoby z korzyścią dla pracy.

Na str. 26 czytamy: „lepność klejów PSA zwiększa się wraz ze wzrostem napięcia powierzchniowego bez osiągnięcia maksimum”. Przywołane w tym miejscu cytowanie wskazuje na pracę z lat 70-tych XX wieku i rodzi się pytanie czy do dnia dzisiejszego teza ta była w jakiś sposób weryfikowana i czy pozostaje w mocy?

Uwagę zwraca zaburzona kolejność cytowania w podrozdziale 2.3.3. i 2.3.4, bowiem po odnośniku [40] na str. 19 kolejnym jest odnośnik [64] na str. 20, po czym na str. 21 pojawiają się odnośniki [48-49], a referencji o numerach [41-47] nie znalazłem. W podrozdziale 2.4.3. *Shear strength (cohesion)* Autor omawia dość złożoną reologię polimerów samoprzylepnych, niestety nie odwołuje się do badań reologicznych. Prowokuje to pytanie dlaczego nie sięgnął po metodę WLF (Williams-Landel-Ferry), nie wyznaczył modułu zachowawczego, modułu stratności i temperatury zeszklenia, które poszerzyłyby wiedzę na temat właściwości lepkosprężystych klejów badanych.

Zastanawiająca jest intencja przyświecająca umieszczeniu w pracy diagramu na ryc. 8 (str. 36) przedstawiającego podział żywic aminowych, bez pokazania ich budowy chemicznej, tym bardziej, że podpis „Wzory chemiczne żywic aminowych” to właśnie sugeruje.

Mimo powyższych uwag krytycznych uważam, że jest to wystarczająca podbudowa do dalszych części dysertacji.

Rozdział 3. *Cel pracy* (str. 41-42) zawiera cel poznawczy i cel użyteczny oraz zakres zaplanowanych prac badawczych. Autor wskazuje na próbę ilościowego powiązania rodzaju użytego związku sieciującego, stężenia grup karboksylowych w polimerze i wielkości naniesienia kleju na podłoże z lepnością, adhezją i kohezją utworzonych warstw klejowych, które to parametry są ze sobą powiązane i są funkcją budowy chemicznej polimeru. Należy jednak zaznaczyć, że nie została w tym miejscu jednoznacznie sformułowana hipoteza badawcza do późniejszej weryfikacji eksperymentalnej.

W najobszerniejszym rozdziale 4. *Experimental part* (str. 42-119) Autor szczegółowo przedstawia i omawia metody badawcze oraz uzyskane wyniki poszczególnych części prac eksperymentalnych i podejmuje próbę ich dyskusji.

W opisie stosowanych metod Autor nie ustrzegł się drobnych przeoczeń np. w opisie pomiaru ciężaru cząsteczkowego nie podał składu eluentu, natomiast w opisie pomiarów DSC pominięta została szybkość ogrzewania. Natomiast na uznanie zasługuje sposób opisu

metod badania lepności, adhezji i kohezji, które zostały opatrzone fotografiami stanowisk pomiarowych. Takie ujęcie znakomicie ułatwia rozumienie sposobu przeprowadzenia pomiarów i omawianych wyników.

Szata graficzna nie budzi zastrzeżeń, wyniki są przedstawione w postaci czytelnych wykresów i – co ważne – dokumentacji fotograficznej, która jest bardzo wartościowa. Ilość wyników świadczy o dużym zaangażowaniu, dużym nakładzie pracy i czasu włożonemu przez Autora w przygotowanie rozprawy. Jednakże pomimo dużej ilości wyników własnych, Doktorant nadzwyczaj skromnie konfrontuje uzyskane rezultaty z pracami dostępnymi w literaturze. Poszerzenie dyskusji o większą liczbę odwołań do danych literaturowych byłoby z korzyścią dla rozprawy. Równie pożądana byłaby głębsza analiza obserwowanych zjawisk.

Ewidentnym w mojej ocenie niedostatkami pracy jest brak wyznaczonych temperatur zeszklenia dla poszczególnych klejów po usieciowaniu. Znajomość tej wielkości – szczególnie w połączeniu z wytrzymałością na rozciąganie filmów klejowych bez podłoża – dała by lepszy wgląd we właściwości fizykochemiczne i mechaniczne warstw klejowych, a co za tym idzie ułatwiła by analizę wyników i wyjaśnienie m.in. dużego udziału ścięcia kohezijnego obserwowanego dla niektórych formułacji. Dane uzyskane z ww. pomiarów mogłyby stanowić dodatkowy pakiet interesujących z naukowego punktu widzenia informacji.

Trzeba jednak zaznaczyć, że w toku badań w zakresie sieciowania związków akrylowych wybranymi związkami sieciującymi wykazano ich wpływ na właściwości fizyczne, chemiczne i mechaniczne. Stwierdzono ponadto, że intensywność zachodzących zmian zależy od ilości użytego kwasu akrylowego czyli stężenia grup karboksylowych i ilości związku sieciującego. Dowiedziono, że zbyt mały stopień usieciowania skutkuje niedostateczną kohezją warstwy klejowej. Porównanie skuteczności sieciowania Trazydyny VN, AIACA i Cymelu 303LF wskazuje na odmienną efektywność działania tych związków. Co więcej określono graniczne stężenia związków sieciujących zapewniające zadowalające właściwości adhezyjne i mechaniczne klejów poliakrylanowych.

Zasadniczą część pracy zamyka rozdział 5. *Finding of experiments and discussion* (str. 120-125), w którym mgr inż. Henryk Rogoziński formułuje uogólnione trafne obserwacje w postaci 19 wniosków końcowych. Interpretacja uzyskanych wyników i wnioskowanie nie budzą poważniejszych zastrzeżeń i – co istotne – omówienie zawiera odniesienia do praktycznego zastosowania klejów samoprzylepnych, co postrzegam jako cenne i wskazujące na dobrą znajomości przez Doktoranta aspektów praktycznego wykorzystania materiałów z grupy PSA.

Rozdział 6. należy traktować jako aneks zawierający stabelaryzowane dane źródłowe. Natomiast funkcja rozdziału 7. *General conclusions, outlook and recommendation for future developments* nie jest jasna i w mojej ocenie, jako że nie odwołuje się bezpośrednio do wyników prezentowanych w pracy, mógłby z powodzeniem stać się częścią rozdziału 1. bądź 2.

Z listy publikacji autorstwa i współautorstwa Pana mgra inż. Henryka Rogozińskiego wynika, że nie ma wśród nich artykułów w czasopismach ze współczynnikiem wpływu (IF). W mojej ocenie jest to brak śmiałości i niedocenianie własnych osiągnięć, ponieważ uzyskane wyniki są publikowalne w czasopismach znajdujących się na liście JCR.

Dysertacja Pana mgra inż. Henryka Rogozińskiego pod względem edytorskim została przygotowana starannie. Doktorant nie ustrzegł się jednak drobnych nieścisłości. Poniżej przytaczam niektóre z nich:

- ✓ str. 58: w podpisie osi wykresu 16. widnieje „tygodnie”, podczas gdy w omówieniu wykresu pojawiają się „godziny”;
- ✓ str. 70: „zwiększenie stężenia grup karboksylowych z 3,0% do 3,5%wag.”. Autor miał chyba na myśli stężenie kwasu akrylowego?;
- ✓ str. 73: powtórzenie ryc. 10 ze str. 48 jako ryc. 32;
- ✓ str. 114: w podpisie ryc. 80 pojawia się oznaczenie ”HR7”, którego brak w spisie akronimów, jak też nie jest rozwikłane w tekście.

Mimo uwag krytycznych wyrażam opinię, że założony cel tj. powiązanie formulacji akrylowych klejów samoprzylepnych i roli wybranych związków sieciujących z właściwościami fizycznymi, chemicznymi i mechanicznymi tych klejów został osiągnięty.

5. Podsumowanie oceny

Rozprawę doktorską Pana mgra inż. Henryka Rogozińskiego oceniam pozytywnie i stwierdzam, że wnosi nową wiedzę do dziedziny nauk inżynierjno-technicznych w dyscyplinie inżynieria chemiczna.

Doktorant wykazał się umiejętnością samodzielnego prowadzenia badań naukowych, korzystania z nowoczesnych narzędzi badawczych i dowiódł posiadania wiedzy teoretycznej i praktycznej w prezentowanej dyscyplinie naukowej.

Stwierdzam, że przedstawiona rozprawa odpowiada wszystkim warunkom stawianym rozprawom doktorskim określonym w art. 13. Ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki z dnia 14 marca 2003 roku (Dz. U.

nr 65, poz. 595 z późniejszymi zmianami) i wnoszę o dopuszczenie Pana mgra inż. Henryka Rogozińskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

M.Mamiński