

Recenzja pracy doktorskiej Pana mgr. inż. Tomasza Gozdka pt.

„Zastosowanie obróbki plazmowej w technologii elastomerów”

Recenzowana rozprawa jest pracą o charakterze zdecydowanie eksperymentalnym i dotyczy obróbki wykorzystującej plazmę niskotemperaturową do poprawy właściwości elastomerów napełnianych szeregiem modyfikowanych materiałów węglowych, mineralnych i pochodzących z recyklingu miałow gumy.

Uzasadnienie podjęcia takiej tematyki badawczej wydaje się w pełni uzasadnione ze względu na bardzo praktyczne zastosowanie otrzymanych wyników prac i zdecydowany charakter aplikacyjny. Dodatkowo wybrana przez Doktoranta metoda obróbki plazmowej zalicza się do zdecydowanie przyjaznej środowiskowo grup technologii i nie powoduje emisji związków toksycznych. Można śmiało przyjąć, że jest to metoda praktycznie bezemisyjna. Również pomimo pewnych obaw Doktoranta można założyć, że jest ona oszczędna energetycznie. Natomiast pewnym ograniczeniem jej powszechnego stosowania jest wysoka cena zakupu samego reaktora plazmowego wraz z niezbędnym wyposażeniem. W tym miejscu pojawia się pierwsza uwaga krytyczna do pracy, a mianowicie, brak porównania kosztów tradycyjnych metod chemicznej modyfikacji napełniaczy w porównaniu do metod obróbki plazmowej. Oczywiście trudno tą uwagę przyjąć jako zarzut merytoryczny a raczej jako sugestię, że tego typu porównanie zrobione wraz z analizą oddziaływania środowiskowego, kosztów utylizacji odpadów itp. Pozwoliłoby czytelnikowi rozprawy doktorskiej zorientować się jakie są szanse na realne wdrożenie wyników pracy do praktyki przemysłowej, gdzie jak wiadomo czynnik ekonomiczny jest często decydujący.

Wracając do recenzji samej pracy chciałbym zauważyć, że jest ona napisana w klasycznym układzie zawierającym wstęp teoretyczny obejmujący 55 stron maszynopisu ilustrowanego 30 zdjęciami i wykresami pochodzącymi z omawianych prac literaturowych, których Autor użył do omówienia stanu wiedzy przedmiotu. Doktorant zacytował 154 pozycje literaturowe. Część doświadczalna opisana jest na 65 stronach i zakończona jest 4 stronami podsumowań i wniosków. Osobiście brakuje mi krótkiej wzmianki we wprowadzeniu informującej czytelnika jaki problem Doktorant będzie się starał rozwiązać i jakie stawia sobie zadania.

W tym miejscu dochodzimy do omówienia ważnej części pracy jaką jest analiza celów jakie postawił sobie Doktorant do rozwiązania i opisu metodyki badawczej jaką przyjmie aby cele te osiągnąć. Analizując rozdział „Cel i zakres pracy” możemy przeczytać diagnozę sytuacji w postaci zdania „Analizując wyniki najnowszych badań można zaobserwować ciągłe braki w badaniach nad nowoczesnymi napełniaczami” co jasno wskazuje obszar zainteresowań Doktoranta i dalej czytamy właściwie jedyny zwerbalizowany cel pracy „Celem pracy jest kompleksowy przegląd możliwości jakie niesie ze sobą zastosowanie technik plazmowych w technologii elastomerów”. Potem możemy przeczytać już tylko opis metodyki badań. Zdaniem recenzenta jeżeli jedynym celem pracy byłby „przegląd możliwości” to pracę taką trudno byłoby nazwać naukową ale jednak dalsza lektura dostarcza wielu informacji o szeregu prac jakie wykonał Doktorant i to zarówno modyfikując różne napełniacze, badając efekty tych prac w postaci zmian właściwości wytworzonych z ich udziałem elastomerów jak i samodzielnie wykonanych modyfikacji stosowanych reaktorów plazmowych. Całe szczęście, prace te daleko wykraczają poza „przegląd metod”. Recenzent oczekuje, że podczas obrony przedstawiony będzie pogłębiony opis celów pracy wskazujących obszary nowości naukowej wraz ze sformułowaniem tezy jaką Doktorant postawił sobie do udowodnienia. Zapoznając się z materiałem eksperymentalnym jestem przekonany, że da się to oczekiwanie bez problemu spełnić.

Opis stanu wiedzy przedstawiony w części teoretycznej opiera się na analizie aż 154 źródeł w większości artykułów naukowych z czasopism o zasięgu światowym. Występują też odniesienia do patentów i kilka źródeł w postaci stron internetowych. Jest to solidna ilość informacji na którą powoływał się Doktorant. Pewien mój osobisty niedosyt budzi jednak fakt, że tylko 10 cytowanych

publikacji ukazało się po 2010 r. Prosiłbym o komentarz w tej sprawie. Również zastosowanie różnych krojów czcionki i ich wielkości wprowadza do zestawienia cytowanej literatury pewien nieład, którego można było uniknąć. Część teoretyczna opisuje wszystkie podstawowe zagadnienia dotyczące realizowanej pracy i jej generalna zawartość nie budzi większych zastrzeżeń. Poniżej chciałem przedstawić parę szczegółowych uwag i komentarzy jakie powstały podczas mojej lektury tej części pracy i wymienię je w kolejności jak na nie natrafiałem.

Str. 7. Pomiedzy punktem 1. A podpunktem 1.1 należałoby wpisać kilka zadań wprowadzających czym są dyspersyjne kompozyty elastomerowe a potem przejść do omawiania napełniaczy.

Str. 8. Sformułowanie „grupy funkcyjne zaszczerpione na powierzchni napełniaczy” wydaje się niezręczne funkcjonalizujemy (zaszczerpiamy) cząsteczkami związków, które posiadają grupy funkcyjne

Str. 9. Brak odniesienia do publikacji – Mahmud ...

Str. 10. Pojawia się wartość „tgδ” zdefiniowana znacznie dalej w tekście

Str. 15. Na wykresach cytowanych z publikacji [34] słupki błędów są tak duże, że należało skomentować fakt, że wyciąganie wniosków o trendach z takich pomiarów jest obarczone dużą dozą niepewności

Str. 18. W tabeli 2 błędnie wpisano nazwę ostatniego z opisywanych związków powinno być trimetylo- nie trimetoksy-

Str. 20-21. Opisane w pracy związki tytanu to nie tytaniany, które posiadają w swojej strukturze jon $(\text{TiO}_3)^{2-}$ tylko pochodne tytanu jak np. tetraizopropoksytytan

Str. 28. Sformułowanie „struktur morfologicznych napełniacza” jest niejasne

Str. 31-32. „Siła tarcia gumy złożona jest z dwóch składowych: adhezyjnej i histerezyjnej” – to zdanie jest prawdziwe tylko wtedy gdy nie następuje zużycie w badany węzle tarcia – kwestia zużycia nie jest przedyskutowana w związku z tym dalsze opisy są moim zdanie zbyt daleko idącym uproszczeniem

Str. 33. Skrót STM oznacza skaningową mikroskopię tunelową a nie mikroskopię skaningu tunelowego

St. 37. Zdanie: czyszczenie powierzchni (plazmą) ma charakter fizyczny – wymaga komentarza, albowiem towarzyszy mu szereg reakcji chemicznych nie opisanych w pracy a uwidoczniony na Rys. 13. I dalej przy trawieniu powierzchni za pomocą plazmy nie wspomniano o całej dziedzinie jej wykorzystania jakim jest technologii półprzewodnikowa, litografia itp.

Str. 39. Sformułowanie „ściągnięta została 160 nm warstwa” jest zbyt daleko idącym kolokwializmem

Str. 40. Termin „tusze drukarskie” jest nieprawidłowy mamy farby drukarskie.

Str. 41. Do aktywowania powierzchni w technikach drukarskich stosuje się koronowanie – to specyficzna forma plazmy powietrznej – nie wspomniana a poniekąd opisywana w tekście

Str. 43. Użyte słowo silikon to w tym przypadku krzem, nie przetłumaczenie tego słowa wprowadza czytelnika w błąd.

Str. 43 i dalej. W sformułowaniu „Uzyskano cienkie filmy” słowo film oznacza powłokę, jest to anglicyzm „zbyt daleko posunięty”. Generalnie doktorant używa wymiennie terminów: film, warstwa i powłoka. Warstwa to nie powłoka

Str. 51. Generalnie opis eksperymentu cytowanego z publikacji jest niejasny – właściwie nie wiadomo o co chodzi

Str. 53. W opisanym eksperymencie tribologicznym mamy opary ślizgania nie toczenia.

Generalnie, w części teoretycznej brakuje mi zwrócenia większej uwagi na procesy chemiczne przebiegające w plazmie niskotemperaturowej. Nie przedyskutowano również wpływu częstotliwości wzbudzenia plazmy na przebieg procesów obróbki materiałów i polimeryzacji plazmowej. Nie opisano również wpływu twardego promieniowania UV generowanego w reaktorach plazmowych.

Podsumowując część teoretyczną pomimo kilku wspomnianych powyżej uchybień i niezręczności językowych, które przedstawiłem bezpośrednio zainteresowanemu, stanowi solidne wprowadzenie do obszaru badań prowadzonych przez Doktoranta.

Część doświadczalna rozprawy zawiera pełny opis stosowanych materiałów, dobrze usystematyzowany spis wytworzonych i badanych próbek oraz opis reaktorów plazmowych stosowanych podczas badań. Doktorant opisał samodzielnie wykonane modyfikacje reaktora plazmowego co pokazuje jego duże zaangażowanie oraz umiejętności warsztatowe. Przeprowadzone prace wskazują na bardzo dobre zrozumienie zasady działania tego typu urządzeń i stanowią niewątpliwą zaletę tej pracy. Zaproponowane rozwiązania mogą a nawet powinny być wykorzystane przez innych badaczy, a być może i zaimplementowane przez firmy komercyjne produkujące tego typu urządzenia.

Metoda wybrana do pomiaru swobodnej energii powierzchniowej proszków napełniaczy jest dobrze opisana a jej metodyka przeprowadzania pomiarów nie budzi zastrzeżeń. Jest to jednocześnie jeden z najważniejszych pomiarów pozwalających charakteryzować proszki napełniaczy po obróbce plazmowej w prezentowanych wynikach badań. Autor pracy zastosował mikroskopie elektronową do obrazowania struktury modyfikowanych proszków. Uzyskane zdjęcia są dobrej jakości i niosą ze sobą dużo informacji. Jediną uwagą z mojej strony jest użycie terminu „defektowanych” w odniesieniu do opisu wiązki elektronów. Proszę o wyjaśnienie znaczenia tego słowa. Opis pozostałych technik badawczych wykorzystanych w pracy również nie budzi zastrzeżeń.

Podczas lektury rozdziału 5.1.1 poświęconego modyfikacji napełniaczy węglowych można znaleźć wiele bardzo interesujących informacji dotyczących działania plazmy na tego typu materiały. Doktorant przebadał trzy rodzaje materiałów: nanorurki węglowe, nanopłytki grafenowe i włókna węglowe. W tym miejscu chciałem podzielić się pewną refleksją nomenklaturową. Czy sformułowanie „nanopłytki grafenowe” jest logicznie poprawne? Czy grafen z definicji nie jest strukturą 2D czyli nanomateriałem. Czy jak zbudujemy z niego struktury znacznie większe złożone z wielu warstw „grafenowych” to nie mamy po prostu do czynienia z grafitem? Czy tego typu materiał nie powinien być nazywany nanopłatkami grafitowymi? Producent rzeczywiście opisuje swój produkt jako „Graphene Nanoplatelets - <https://www.cheaptubes.com/product-category/graphene-nanoplatelets/>) ale czy nie jest to zabieg marketingowy? Pozostawiam te pytania do dyskusji z Doktorantem jako wdzięczny przykład meandrów nanotechnologii. Powracając jednak do sedna Autor wykazuje, że jedynie nanorurki węglowe posiadają dostatecznie rozbudowaną powierzchnię aby jej chemiczna i strukturalna modyfikacja mogła mieć istotny wpływ na końcowe właściwości mechaniczne napełnionych elastomerów. Jest to ciekaw wniosek o dużym znaczeniu praktycznym choć biorąc pod uwagę ceny nanorurek węglowych obszary zastosowania będą prawdopodobnie bardzo zawężone. Mam jednak pewne uwagi krytyczne dotyczące tego rozdziału. Opisując wyniki otrzymane dla włókien węglowych Autor formułuje wniosek cytując: „że na powierzchni nie powstały żadne strukturalne zmiany, a jedynie utlenienie powierzchni, które przy tak dużych rozmiarach włókien nie miało znaczenia”. Jest on bardzo stanowczy pisząc „żadne” Autor nie ma podstaw do tak kategorycznego stwierdzenia zważywszy, że nie zostały pokazane zdjęcia włókien węglowych po obróbce plazmowej. Szkoda, że Autor pracy nie pokusił się o wykonanie badań. z wykorzystaniem np. spektroskopii ramanowskiej, która w przypadku materiałów węglowych dostarczyć może cennych informacji o obecności grup funkcyjnych na powierzchni badanych materiałów. Poza wszystkimi uwagami merytorycznymi cytowany wniosek nie jest zbyt elegancki językowo ze względu na występujące powtórzenie.

W kolejnym rozdziale 5.1.2 opisane zostały modyfikacje napełniaczy mineralnych: krzemionki, kaolinu i wollastonitu. Przedstawiony materiał wskazuje na celowość zastosowania tego typu obróbki. Jest to szczególnie istotne, ze względów praktycznych. Napełniacze mineralne są łatwo dostępne i powszechnie wykorzystywane. Jeżeli obróbka plazmowa pozwoli podprawić właściwości użytkowe końcowego produktu wykonanego z domieszkowanych elastomerów, to biorąc pod uwagę przyjazność środowiskową tej technologii, uzyskane w pracy wyniki mają duży potencjał aplikacyjny. Podobnie jak w poprzednim opisywanym wyżej rozdziale, widoczny jest tu brak potwierdzenia przemian chemicznych zachodzących na powierzchni obrabianych materiałów technikami spektroskopowymi. W tym przypadku zastosowanie spektroskopii w podczerwieni byłoby bardzo pomocne. Bez zastosowania technik pomiarowych wnioski zawarte w pracy są zbyt spekulatywne. Autor pisze „Może to być spowodowane redukcją grup karbonylowych do bardziej stabilnych karboksylowych i hydroksylowych”. Po pierwsze wszystkie opisane w pracy napełniacze mineralne nie zawierają w swoim składzie węgla a po drugie przedstawione zdanie nie ma oparcia w danych pomiarowych, jak i samo jego brzmienie jest dyskusyjne pod względem poprawności chemicznej.

Rozdział 5.1.3 dotyczy modyfikacji mialu gumowego co ze względu na fakt, że jest to materiał pochodzący z recyklingu czyni go bardzo ciekawym ze względów aplikacyjnych i środowiskowych. Autorowi udało się uzyskać znaczną poprawę właściwości napełnionych elastomerów stosując obróbkę plazmową. Mam tylko drobną uwagę redakcyjną, przy prezentacji tak dużej ilości danych warto by w jakiś sposób podkreślić najbardziej istotne wyniki, co zwiększyło by czytelność pracy.

Cały kolejny duży rozdział pracy 5.2 poświęcony jest chemicznej modyfikacji napełniaczy. Zastosowano tu szereg związków takich jak: pary siarki, tiofen, winylosilan i merkptoalkilosilan. Idea wprowadzenia na powierzchnię napełniacza związków siarki mogących brać udział w procesach wulkanizacji jak i tworzyć kowalencyjne wiązania z matrycą elastomeru jest bardzo ciekawa. Przeprowadzono szereg badań. Ilość zaprezentowanych wyników prac pomiarowych jest bardzo duża i dodatkowo recenzent zdaje sobie sprawę, że są to prawdopodobnie wyniki wyselekcjonowane ze znacznie większego materiału doświadczalnego zgromadzonego podczas wykonywania pracy doktorskiej. Zastosowana technika obrazowania przelomu napełnionego elastomeru (Dipsar tester) pozwala obserwować wpływ modyfikacji napełniacza na stopień jego aglomeracji. Autor pracy ciekawie łączy wyniki tych pomiarów ze zmierzonymi właściwościami mechanicznymi badanych materiałów. Podobnie jak w poprzednich rozdziałach, brak technik spektroskopowych do charakterystyki efektów modyfikacji można przyjąć jako słaby punkt tej pracy. Choć w tym przypadku Autor użył technikę ToF-SIMS do analizy powierzchni „nanopłytek grafenowych” wykazując, że obróbka plazmą w obecności par tiofenu wzbogaca powierzchnię w siarkę. Na rysunku 65 przedstawiającym wyniki pomiarów pik dla tlenu odpowiada jonowi O_2^- a nie jak przedstawiona na rysunku O^- . Szkoda, że badania te nie zostały obszerniej przedstawione w pracy ponieważ można by prawdopodobnie uzyskać z nich więcej informacji dotyczących materiału zdeponowanego na powierzchni badanego napełniacza.

Wnioski przedstawione na końcu pracy dobrze podsumowują wyniki przeprowadzonych prac badawczych. Możemy się z nich dowiedzieć, że przebadana technika modyfikacji napełniaczy elastomerów w kilku wybranych przypadkach daje obiecujące rezultaty. Biorąc pod uwagę jej „przyjazność środowiskową” jest to praca ciekawa o dużym potencjale aplikacyjnym. Generalnie z lektury całej pracy widać, że Doktorant zorientowany jest pro-aplikacyjnie co zdecydowanie wpisuje się w obecne trendy łączenia nauki z potrzebami naszego przemysłu. To czego mi osobiście trochę brakuje to odniesienie otrzymanych bardzo bogatych wyników eksperymentalnych do aktualnego stanu wiedzy, co nie zostało wyraźnie podkreślone, a co pozwoliłoby na wskazanie obszarów nowości naukowej prezentowanej pracy. Efekty pracy Doktoranta zostały opublikowane w 6 artykułach i monografiach oraz na licznych konferencjach krajowych i międzynarodowych.

Podsumowując, praca pomimo kilku wspomnianych niedociągnięć językowych napisana jest czytelnie i pokazuje, że Doktorant dobrze radzi sobie ze zbieraniem, opracowywaniem i podsumowywaniem wyników prac eksperymentalnych.

Uważam, że recenzowana praca spełnia wymagania stawiane rozprawą doktorskim opisanym w artykule 13 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65, poz. 595) wraz z późniejszymi zmianami i wnoszę o dopuszczenie Pana Tomasza Gozdka do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Dr hab. Grzegorz Celichowski Prof. UŁ

Handwritten signature of Grzegorz Celichowski in black ink.