



dr hab. Paweł W. Majewski, prof. ucz.
Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego
Żwirki i Wigury 101, 02-089, Warszawa
pmajewski@chem.uw.edu.pl

Warszawa, 1 grudnia, 2025

RECENZJA PRACY DOKTORSKIEJ

mgr. Inż. Jakuba Kruszyńskiego

pt. „*Chemical structure and properties of functional polyolefins*”

przygotowanej pod opieką prof. dr hab. inż. Lidii Jasińskiej-Walc na Wydziale Chemicznym Politechniki Gdańskiej

Cele badawcze i główne wyniki pracy

Zgodnie z tematem recenzowanej rozprawy (tytuł w j. polskim: „*Struktura chemiczna i właściwości funkcjonalnych poliolefin*”) celem pracy było wykazanie, jak modyfikacje struktury chemicznej poliolefin wpływają na parametry funkcjonalne tych materiałów. Praca w dużym stopniu koncentruje się na praktycznych zastosowaniach materiałów polimerowych; w pierwszej części są to modyfikowane chemicznie polipropyleny służące jako bezrozpuszczalnikowe, niereaktywne kleje typu *hot-melt adhesives* (HMA), w drugiej są to badania możliwości jednoczesnego recyklingu i poprawienia właściwości termo-mechanicznych blend na bazie polipropylenu z wykorzystaniem dodatków kompatybilizujących.

Celem pierwszej części pracy było zbadanie parametrów termomechanicznych i adhezyjnych kopolimerów otrzymanych przez kopolimeryzację polipropylenu z 1-heksenem i 5-hexen-1-olem. Otrzymane materiały nie tylko wykazywały znaczący wzrost adhezji w porównaniu z niemodyfikowanym polipropylem, ale charakteryzowały się parametrami zbliżonymi do spoin na bazie żywic reaktywnych. W drugiej części pracy, Autor przedstawił badania nad innowacyjnymi strategiami kompatybilizacji mieszanin polimerowych na bazie izotaktycznego polipropylenu i polietylenu, wykorzystując samodzielnie syntezowane amfifilowe kopolimery szczepione i blokowe oraz poliestry alifatyczne. Zaprezentowane kompatybilizatory znacząco poprawiają morfologię mieszanin zmniejszając rozmiar domen fazy zdyspergowanej, umożliwiając skalowalną produkcję wysoce plastycznych materiałów poliolefinowych m.in. pian o ulepszonych parametrach wytwarzania i właściwościach mechanicznych. Rozwiązania te stanowią obiecującą drogę do upcyklingu odpadów PP, PE i PC przez przetworzenie ich w tworzywa o wysokiej wartości, umożliwiając ich powtórne przetwarzanie bez kosztownej i trudnej technicznie segregacji. Badania przedstawione w rozprawie są bez wątpienia nowatorskie (patent Europejskiego Urzędu Patentowego), wykonane i opisane w rzetelny sposób i czytelnie zaprezentowane, co jednoznacznie świadczy o wysokich walorach pracy.



Układ i treść pracy

Recenzowana praca doktorska ma formę tzw. *zszywki*, co oznacza, że rdzeń jej treści stanowi seria czterech powiązanych tematycznie publikacji naukowych, których mgr Inż. Kruszyński jest współautorem. Z racji opublikowania wszystkich czterech artykułów w prestiżowych periodykach naukowych i pozytywnego zrecenzowania ich przez ekspertów zewnętrznych, ograniczę się poniżej do przytoczenia najważniejszych informacji na ich temat oraz kilku uwag i pytań do Autora pracy przedstawionych w dalszej części recenzji.

Praca zawiera również wydzielone osobno rozdziały wstępne poświęcone wprowadzeniu do historii odkryć i przemysłowej syntezy olefin, rozdział dotyczący zjawisk adhezji i klejów polimerowych typu HMA a także przegląd wyzwań i strategii związanych z ponownym odzyskiwaniem i kompatybilizacją poliolefin. Dodatkowo, przed każdą z publikacji, Autor zawarł rozdziały wprowadzające w daną tematykę, poszerzające informacje z części wstępnej danej publikacji. Każdy z tych rozdziałów posiada własną listę odnośników literaturowych.

Ocena strony merytorycznej

Główne wyniki badań Autora wchodzące w skład rozprawy zostały opublikowane w pracach w uznanych czasopismach o tematyce polimerowej (*Macromolecules*) i polimerowo-materiałoznawczej (*ACS Applied Polymer Materials*, dwie prace) a ostatnią z omawianych w prestiżowym *Science Advances*.

Poniżej wymienię najważniejsze moim zdaniem wyniki opublikowane w każdej z prac.

1. Praca pt. „*Unprecedented Adhesive Performance of Polypropylene-Based Hydroxyl-Functionalized Terpolymers*” opublikowana w *ACS Applied Polymer Materials* w 2023 opisana w podrozdziale „*Hot Melt Adhesives based on poly(propylene-co-hex-1-ene-co-hex-5-en-1-ol)*”. Pan Jakub Kruszyński jest jej pierwszym autorem.

Artykuł opisuje badania nad wydajnością adhezyjną terpolimerów na bazie polipropylenu sfunkcjonalizowanych na etapie syntezy przez kopolimeryzację z olefinami z terminalną grupą hydroksylową. Syntezę badanych materiałów (*In-Reactor-Functionalized Polyolefins* (IRF-PO)) przeprowadzono przy użyciu technologii katalitycznej kopolimeryzacji olefin w roztworze, opatentowanej przez firmę SABIC, partnera naukowego badacza z Politechniki Gdańskiej i Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych PAN w Łodzi. Dzięki wprowadzeniu polarnych grup, poliolefiny po stopieniu i ochłodzeniu mogą silnie oddziaływać z polarnymi podłożami (natywne tlenki na powierzchni metali), co znacząco poprawia ich adhezję do takich materiałów w porównaniu z niemodyfikowanymi polipropylenami. Pod względem termochemicznym, badane kopolimery IRF-PO zachowują się jak standardowe poliolefiny, ale z wyjątkową zdolnością do wiązania z podłożami polarnymi osiągając wytrzymałość spoiny scalającej dwie powierzchnie stalowe w teście zrywania (*lap shear strength*) rzędu 12–16 MPa, porównywalną do reaktywnych klejów metakrylowych lub



epoksydowych. Grupy polarne w macierzy poliolefinowej tworzą wiązania wodorowe, nawet przy niskim udziale polarnego ko-monomeru (0,1–0,5% mol), co jednocześnie ogranicza lepkość tych materiałów w wysokich temperaturach i pozwala na nakładanie cienkich warstw poprawiając ekonomię procesu klejenia. Termoplastyczny charakter umożliwia łatwe rozłączanie i ponowne łączenie, potencjalnie umożliwiając demontaż lub korektę połączenia. Co istotne, technologia IRF-PO umożliwia precyzyjne dostosowanie właściwości polimeru, takich jak wybór typu poliolefiny, lepkość, krystaliczność i wytrzymałość adhezyjna. Praca ma obecnie 11 cytowań.

2. Praca pt. „*Tuning the adhesive strength of functionalized polyolefin-based hot melt adhesives: unexpected results leading to new opportunities*” opublikowana w *Macromolecules* (ACS) w 2025 opisana w podrozdziale „*Hot melt adhesives based on blends consisting of poly(propylene-co-hex-1-ene-co-hex-5-en-1-ol) with non functionalized polyolefin-based copolymers*”. Pan Jakub Kruszyński jest jej pierwszym autorem.

Druga część badań nad poprawieniem właściwości adhezyjnych polipropylenowych HMA skupia się na post-syntetycznym podejściu poprzez mieszanie sfunkcjonalizowanych poliolefin z niesfunkcjonalizowanymi. Badania wykazały, że krystaliczność i wzajemna mieszalność polimerów znacząco wpływają na siłę adhezji, a niektóre mieszanki zachowują ją nawet w znacznym rozcieńczeniu modyfikatora z grupami polarnymi. Symulacje dynamiki molekularnej wykazały na naturalną tendencję hydroksylowanych poliolefin do migracji i efektywnej segregacji w obszarze przypowierzchniowym na skutek preferencyjnego oddziaływania z polarnymi powierzchniami (Al_2O_3), co wyjaśnia wysoką adhezję nawet przy niskich stężeniach kopolimeru. Krystaliczność i mieszalność odgrywają kluczową rolę w dostosowywaniu stopnia wytrzymałości na zrywanie poprzez zmiany w składzie mieszanek. Wyniki te mają istotny aspekt praktyczny; wskazują na możliwość znacznych oszczędności kosztów produkcji HMA opartych na mieszaninach w porównaniu ze specjalistycznymi czystymi materiałami kopolimerowymi oraz otwierają szerszy zakres zastosowań sfunkcjonalizowanych poliolefin jako komponentów HMA. Publikacja ta ma obecnie (stan z XII/2025) 9 cytowań, co świadczy o jej dużej rozpoznawalności w środowisku naukowym.

3. Praca pt. „*Preparation of Well-Compatibilized PP/PC Blends and Foams Thereof*” opublikowana w *ACS Applied Polymer Materials* w 2021 opisana w podrozdziale „*Compatibilization of polypropylene / polycarbonate blends*”. Pan Jakub Kruszyński jest jej trzecim autorem.

Tematyka dwóch kolejnych prac dotyczy opracowania innowacyjnych strategii kompatybilizacji mieszanin polimerowych na bazie polipropylenu i polietylenu, z wykorzystaniem amfifilowych kopolimerów szczepionych i blokowych oraz poliestrów alifatycznych. Celem jest poprawa mikromorfologii mieszanin, co umożliwia produkcję wysoce plastycznych materiałów poliolefinowych o ulepszonych właściwościach mechanicznych. Perspektywicznie, wyniki tych badań mogą służyć modernizacji technologii recyklingu odpadów poliolefinowych i poliwęglanowych ograniczając konieczność dokładnego separowania tych materiałów.



W publikacji nr 3 opisano wyniki kompatybilizacji mieszanin polipropylen-poliwęglan za pomocą dodatków kopolimerów blokowych i szczepionych kopolimerów polipropylenu z poli(brassylianem etyleny) (PP-graft/block-PEB) oraz szczepionego kopolimeru polipropylenu z poli(ε-kaprolaktonem) (PP-graft-PCL). Kopolimery otrzymano metodami katalitycznej polimeryzacji z otwarciem pierścienia lub przez transestryfikację z wykorzystaniem PP sfunkcjonalizowanego grupami hydroksylowymi. Analizy spektroskopowe (NMR) oraz mikroskopowe (SEM, TEM, AFM) wykazały, że kompatybilizatory spontanicznie lokalizują się na granicy faz niekompatybilnych polimerów, prowadząc do powstawania jednorodnych, stabilnych nanomorfologii i zmniejszenia rozmiaru domen fazy rozproszonej (poliwęglanu). Badania reologiczne i termo-mechaniczne pokazały poprawę wytrzymałości blendy i efekt utwardzania przez odkształcenie (*strain-hardening*) w kompatybilizowanych blendach w porównaniu z czystym PP. Użyteczność technologiczną otrzymanych kompatybilizatorów PP-graft-PCL zweryfikowano otrzymując niskogęstościowe pianki PP/PC, zastosowania typowo wymagającego ściśle kontrolowanego, rozgałęzionego PP. Ponadto kompatybilizatory poprawiają stabilność morfologii podczas procesu spieniania, utrzymując zamkniętą strukturę komórek i hamując koalescencję porów. Zastosowanie tych kopolimerów stanowi potencjalnie skalowalne, opłacalne i ekologiczne rozwiązanie do przeróbki zmieszanych strumieni odpadów PP i PC na wartościowe, lekkie materiały termoizolacyjne i dźwiękochłonne. Praca ma obecnie 14 cytowań.

4. Praca pt. „*iPP/HDPE blends compatibilized by a polyester: An unconventional concept to valuable products*” opublikowana w *Science Advances* w 2024 opisana w podrozdziale „*Compatibilization of polypropylene / polyethylene blends*”. Pan Jakub Kruszyński jest jej pierwszym autorem.

Praca ta przedstawia proste i skuteczne rozwiązanie problemu kompatybilizacji mieszanin poliolefin (iPP/HDPE) poprzez zastosowanie polipentadekalaktonu (PPDL). Jest to poliester otrzymywany z odnawialnego pentadekalaktonu. Autorzy przygotowali serię dwuskładnikowych i trójskładnikowych blend polimerowych, aby ocenić potencjał PPDL jako kompatybilizatora PP z HDPE. Za pomocą technik badawczych obejmujących zarówno symulacje jak i techniki eksperymentalne (DFT, AFM, TEM, GPC, WAXS, DSC, DMTA, reologia) wykazano, że PPDL wykazuje powinowactwo zarówno do fazy iPP, jak i HDPE i lokalizuje się na granicy faz, pełniąc rolę makrosurfaktanta i stabilizując morfologię blendy. Testy mechaniczne pokazały, że już 5 wt.% PPDL znacząco poprawia właściwości mechaniczne blend. Kruche, bogate w iPP blendy wykazują wysoką wydłużalność, często przewyższając właściwości czystego iPP i HDPE. PPDL jako prosty i tani w syntezie poliester warunkuje skalowalność tej metody, co czyni zaproponowane rozwiązanie atrakcyjnym w upcyklingu odpadów poliolefinowych. Moim zdaniem jest ono jednocześnie niezwykle pomysłowe, skuteczne, jak i niespodziewanie proste a osiągnięte wyniki wręcz spektakularne. Praca ma obecnie 14 cytowań.

Rola mgr. Inż. Jakuba Kruszyńskiego w opublikowanych pracach

Na podstawie oświadczeń współautorów a także wiodącej pozycji JK na liście autorów w trzech z czterech przedstawionych prac oraz oświadczeń współautorów mogę wnioskować, że rola Autora



niniejszej pracy w przedłożonych pracach była istotna i wiązała się zarówno z wykonaniem prac eksperymentalnych jak i określaniem koncepcji badań.

Ważnym elementem prac doktorskich typu „zszywka” jest część wstępna i wprowadzenia do rozdziałów w pracy autorstwa własnego kandydata. Treść tych fragmentów stanowi wyczerpujący, choć zwięzły opis stanu wiedzy i techniki w zakresie zagadnień omawianych następnie szczegółowo w pracy. Są to bardzo cenne fragmenty rozprawy, których lektura pozwala wyrobić sobie pozytywne zdanie na temat umiejętności doboru informacji i poprawności warsztatu naukowego Autora. W mojej subiektywnej ocenie, szczególnie wartościowe są podrozdziały 2.1 i 4.1 poświęcone odpowiednio zjawiskom adhezji i klejom polimerowym oraz problemom wykorzystania odpadowych poliolefin w gospodarce wtórnej i mechanizmom poprawienia stabilności ich mieszanin.

Na większość pojawiających się w trakcie czytania wątpliwości i pytań znalazłem odpowiedź czytając kolejne rozdziały pracy, jednak pozostaje kilka pytań, które chciałbym zadać Autorowi. 1) Dlaczego w badaniach wytrzymałości spoin HMA wykorzystano metodę *lap-shear* i czy rozważano lub testowano również inne metody, w szczególności odporność spoiny na naprężenia w kierunku normalnym lub testy typu *peel*? 2) Czy w publikacji nr 2 rozważano zwiększenie kohezji spoiny przez dodatek rozproszonej fazy metalu typu opiłki metalu? 3) Jaką rolę w badaniach opisanych w pracy nr 4 mają masy cząsteczkowe i ich wzajemna duża proporcja w testowanych iPP ($M_n = 170$ kg/mol) i PE ($M_n = 13$ kg/mol), i w jaki sposób optymalizowano M_n poliestru? Czy dla PE o wyższym stopniu polimeryzacji kompatybilizacją byłaby równie skuteczna?

Ocena strony formalnej pracy

Praca ma czytelny i logicznie uzasadniony układ treści, po części wstępnej, omawiane publikacje omawiane są w kolejności wynikającej z powiązania tematycznego (kleje HMA oraz, osobno, kompatybilizacja blend PP-PE). Praca zaopatrzona jest w spis treści umieszczony na początku pracy, oraz podsumowanie i wykaz skrótów na jej końcu. Oprócz odnośników literaturowych zawartych w opublikowanych pracach, każdy z rozdziałów wstępnych i wprowadzających w tematykę publikacji zawiera osobną listę odnośników literaturowych. Są to w większości publikacje z ostatnich 10 lat, co podkreśla aktualność podjętej tematyki badawczej. Pod względem formatowania (m.in. typ czcionek, formatowanie wykresów, ilustracji i ich opisów) pracę tę wyróżnia bardzo duża staranność i jednolitość graficzna. Dotyczy to zarówno fragmentów tekstu autorstwa własnego mgr. Kruszyńskiego, jak i treści załączonych prac, których jest współautorem. Prace doktorskie tego typu zazwyczaj zawierają wklejone w formie niezmodyfikowanej wydruki stron publikacji w formacie wielokolumnowego tekstu preferowanego przez wydawców. Autor pracy dołożył starań i niewątpliwie włożył spory wysiłek w scalenie tych elementów łącznie z dokumentami z suplementów (ang. *supplementary information files*) osiągając bardzo korzystny efekt wizualny podnoszący walory estetyczne pracy. Elementem pozostawionym w formatowaniu źródłowym są jedynie wydruki oryginalnych pierwszych stron publikacji z abstraktami. Jak się domyślam, był to zabieg celowy pozwalający na wyróżnienie tych fragmentów, ułatwiający czytelnikowi nawigację po pracy.



Pod względem językowym praca napisana jest przejrzysto, zrozumiale i poprawnie pod względem gramatycznym i stylistycznym językiem angielskim. Doktorant prowadzi narrację w sposób formalny, przeważnie stosując stronę bierną i czas teraźniejszy. Dobór cytowanych źródeł jest prawidłowy (*vide supra*).

Z obowiązku recenzenta wymienię moje uwagi dotyczące strony technicznej i drobnych potknięć językowych, które zaznaczyłem czytając pracę. Zaznaczam, że są one nieliczne i nie wpływające na jej wysoką ocenę merytoryczną. Przytaczam kilka w porządku występowania w tekście. 1) str. 7 - powinno być "termination steps handicap", 2) s. 10 jest: "catalyst enable to introduce", powinno być "capable", 3) s. 18: "under below", 4) s. 12 "makes it's the most", 5) s. 33: "metacylic acid", 6) s. 34: powinno być "market of adhesives is mostly dominated" oraz "will be maintained and will reach", 7) s. 37 pomyłka w cytowaniu - powinno być 71 oraz "esthetic joints", "nature [...of] products enables", 8) s. 37 zdanie rozpoczynające się od "Therefore, there is a need..." jest dla mnie niejasne, rozumiem, że chodzi o oderwanie materiału łączonego wraz ze spoiną.

Podsumowanie

Podsumowując, uważam, że praca doktorska mgr. inż. Jakuba Kruszyńskiego pt. „*Chemical structure and properties of functional polyolefins*” w całości spełnia wymogi zapisane w Ustawie Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce z 20 lipca 2018 r. dotyczące nadania stopnia doktora w dyscyplinie nauk chemicznych. Doktorant wykazał się świetną umiejętnością planowania i przeprowadzenia prac eksperymentalnych oraz biegłością analizy i syntezy zgromadzonych danych. Dlatego wnoszę do szanownej Rady Dyscypliny Nauki Chemicznej Wydziału Chemicznego Politechniki Gdańskiej prośbę o dopuszczenie Doktoranta do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Wyróżnienie

Oprócz opisanych w rozprawie doktorskiej niewątpliwie nowych rozwiązań materiałowych, przedstawione wyniki charakteryzują się dużym potencjałem wdrożeniowym. W szczególności są to rozwiązania syntetyczne dotyczące wytwarzania i sposobu modyfikowania polipropylenowych klejów typu HMA, znacząco podnoszące ich wytrzymałość. Innowacyjnym rozwiązaniem o dużym potencjale praktycznym jest również opracowanie poliestrowego dodatku do blend PP/PE otrzymywanego z surowców odnawialnych umożliwiającego ich upcykling. Z powyższych powodów wnioskuję o wyróżnienie tej rozprawy doktorskiej.

Z poważaniem,

Paweł W. Majewski