

RECENZJA PRACY DOKTORSKIEJ

„Chemical structure and properties of functional polyolefins”

przedstawionej przez Pana **mgr. inż. Jakuba Kruszyńskiego**
wykonanej pod kierunkiem Pani prof. dr hab. inż. Lidii Jasińskiej-Walc

w Katedrze Chemii i Technologii Materiałów Funkcjonalnych
Wydziału Chemicznego Politechniki Gdańskiej

Podstawą opracowania opinii jest uchwała Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Politechniki Gdańskiej z dn. 16 września 2025 roku. Recenzja została opracowana zgodnie z ustawą Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce z dnia 20 lipca 2018 roku (Dz. U. 2021 poz. 478) w oparciu o przedstawioną w języku angielskim dokumentację, w skład której wchodziły następujące dokumenty:

- komentarz do cyklu publikacji wchodzących w skład rozprawy doktorskiej rozszerzony o krótki opis kariery naukowej Doktoranta. Wersje publikacji wchodzących w skład rozprawy doktorskiej, poprzedzone dyskusją, zostały zamieszczone jako integralny element komentarza.
- oświadczenia współautorów publikacji przygotowanych w ramach realizacji rozprawy doktorskiej, określające ich indywidualny wkład w powstanie poszczególnych manuskryptów.

ANALIZA FORMALNA I MERYTORYCZNA PRACY

Przedmiotem zainteresowań Pana mgr. inż. Jakuba Kruszyńskiego jest projektowanie i synteza nowych materiałów o nie tylko potencjalnych, lecz przede wszystkim praktycznych możliwościach zastosowania. Autor podkreśla, że celem prowadzonych badań jest opracowanie nowych zastosowań dla produktów opartych na funkcjonalizowanych poliolefinach (FPO), których nie można uzyskać przy wykorzystaniu standardowych analogów, takich jak polietylen czy polipropylen. Wspólnym mianownikiem całego cyklu publikacji jest dążenie do pogłębionego poznania zależności między strukturą a właściwościami badanych systemów oraz poszukiwanie rozwiązań wpisujących się

w ideę zrównoważonego rozwoju i tzw. „zielonej chemii”. Uzyskane wyniki mają istotne znaczenie dla postępu tak chemii i technologii polimerów jak i inżynierii materiałowej, zwłaszcza w zakresie projektowania FPO z precyzyjną kontrolą ich morfologii, temperatury, składu chemicznego oraz właściwości na poziomie nanostrukturalnym. Ten praktyczno-aplikacyjny wymiar działalności naukowej wyraźnie wybrzmiewa również w ścieżce kariery naukowo-zawodowej Doktoranta. Kariera naukowa Pana Jakuba Kruszyńskiego rozpoczęła się bowiem w międzynarodowej grupie badawczej Pani prof. dr hab. inż. Lidii Jasińskiej-Walc, tuż po uzyskaniu przez niego tytułu licencjata. Część eksperymentalną zarówno pracy magisterskiej, jak i rozprawy doktorskiej (łącznie okres pobytu wynoszący niemal trzy lata) zrealizował w Centrum Technologicznym i Innowacyjnym SABIC w Holandii, koncentrując się na badaniu właściwości i potencjalnych zastosowań FPO. Doświadczenie zdobyte w tym międzynarodowym ośrodku badawczym umożliwiło mu połączenie wiedzy akademickiej z perspektywą przemysłową, co w istotny sposób wzmacnia aplikacyjny wymiar prowadzonych badań. Praca doktorska Pana Jakuba Kruszyńskiego stanowi więc znakomity przykład umiejętnego wykorzystania dorobku i doświadczenia Zespołu kierowanego przez prof. dr hab. inż. Lidię Jasińską-Walc w celu twórczego rozwinięcia własnych koncepcji badawczych.

Pan Jakub Kruszyński przedstawił rozprawę doktorską składającą się z trzech części. W każdej części swojej pracy uwzględnia najważniejsze, historyczne i najnowsze, osiągnięcia w dziedzinie. Uważam, że praca została przygotowana z dużą starannością, a przedstawione wyniki opisano jasno i precyzyjnie. Nie budzi wątpliwości, że pomiary zostały zaplanowane i wykonane w sposób metodyczny. Pozytywnie oceniam również stronę edytorską opracowania.

W pierwszej części swojej pracy Autor zwięźle przedstawia historyczny przegląd najważniejszych etapów rozwoju przemysłu poliolefin, obejmujący kluczowe odkrycia, technologie i osiągnięcia, które ukształtowały współczesną produkcję tych materiałów. Omówia główne metody syntezy poliolefin, w tym polimeryzację rodnikową i koordynacyjną oraz metatezową. W tej ostatniej kluczową rolę odgrywa przegrupowanie podwójnych wiązań węgiel-węgiel, które umożliwia otrzymanie poliolefin o strukturach niedostępnych w tradycyjnej polimeryzacji, głównie poprzez reakcję metatezy z otwarciem pierścienia (ROMP). Szczególną uwagę poświęcono klasycznemu procesowi Zieglera-Natta oraz nowoczesnym katalizatorom jednocentrowym (SAC). Ta ostatnia klasa układów homogenicznych opartych na otwartych lub mostkowych strukturach metalocenowych charakteryzuje się jednoznacznie określoną strukturą a zatem chemicznie homogenicznymi centrami aktywnymi katalitycznie, co umożliwia wysoką kontrolę przebiegu reakcji polimeryzacji a zatem właściwości finalnie otrzymanych polimerów. W dalszej części rozdziału przedstawiono główne procesy technologiczne stosowane do produkcji homopolimerów i kopolimerów polipropylenu, wraz z ich znaczeniem dla przemysłu chemicznego. Przedyskutowano także aktualne prognozy oraz analizę światowego rynku polipropylenu, obejmującą trendy produkcyjne, zapotrzebowanie i kierunki rozwoju branży. Szczególny nacisk położono na proces IRF (In-Reactor Functionalization)

umożliwiający włączanie grup funkcyjnych bezpośrednio w trakcie procesu polimeryzacji. Autor wskazuje na potencjał tej metody w obszarze produkcji terpolimerów na bazie propylenu w szczególności hydroksy-funkcjonalizowanego polipropylenu, którego grupy wodorotlenowe –OH są odpowiedzialne za poprawę adhezji i kompatybilności z polarnymi materiałami. Rozdział I Autor podsumowuje przedstawieniem celu swojej pracy doktorskiej. Definiuje go jako podjęcie próby scharakteryzowania struktury chemicznej oraz właściwości funkcjonalizowanych poliolefin otrzymanych metodą IRF, ze szczególnym uwzględnieniem losowo hydroksy-funkcjonalizowanego polipropylenu oraz amfifilowych kopolimerów tak blokowych jak i szczepionych. Należy podkreślić, że Pan Jakub Kruszyński poprawnie definiuje znaczenie naukowe i praktyczne podjętego tematu. Jako swoje cele badawcze wskazuje opracowanie nowych zastosowań dla produktów opartych na FPO, które nie mogą zostać zrealizowane przy użyciu konwencjonalnych poliolefin, takich jak polietylen czy polipropylen.

Rozdział 2 stanowi podsumowanie własnych osiągnięć Doktoranta w obszarze syntezy i charakterystyki FPO mogących znaleźć zastosowanie jako kleje termotopliwe, w szczególności do łączenia wypełnionego szkłem polipropylenu (iPP) z aluminium i stalą. Dyskusję wyników poprzedzono krótkim scharakteryzowaniem zjawisk związanych z adhezją (adhezja fizyczna, chemiczna i mechaniczna) oraz czynniki decydujące o efektywności procesu. Dalsza część rozdziału dotyczy klasyfikacji klejów, ze szczególnym uwzględnieniem ich składu chemicznego, sposobu utwardzania i zastosowań przemysłowych. Doktorant ponownie wskazuje, iż zrozumienie zależności pomiędzy strukturą a właściwościami hydroksy-funkcjonalizowanego polipropylenu jest jedyną drogą pozyskania do opracowania unikalnych materiałów wiążących. W pracy zaprezentowano również nowatorskie podejście polegające na regulowaniu właściwości adhezyjnych poprzez mieszanie kopolimerów propylenu funkcjonalizowanych z niefunkcjonalizowanymi, co pozwala na ekonomiczne dostosowanie siły wiązania w zastosowaniach przemysłowych.

Ostatni fragment tego rozdziału stanowi podsumowanie osiągnięć poczynionych przez Pana Jakuba Kruszyńskiego w celu realizacji celów badawczych. Zostały one włączone do rozprawy jako teksty dwóch publikacji naukowych opublikowanych w renomowanych czasopismach z dziedziny, tj. ACS Applied Polymer Materials (2023 5 (5), 3875-3882) oraz Macromolecules (2025 58 (6), 2894-2904). Należy podkreślić fakt, że mgr inż. Jakub Kruszyński w każdej z tych prac jest pierwszym autorem. Świadczy to o dużej dojrzałości naukowej Doktoranta. Dodatkowo ten argument wzmacniają oświadczenia wszystkich współautorów publikacji, które ukazują duży wkład Pana Kruszyńskiego w przygotowanie tych prac.

Badania przedstawione w pierwszej pracy (ACS Applied Polymer Materials) koncentrują się na badaniu właściwości adhezyjnych hydroksy-funkcjonalizowanych trójpłymierów na bazie propylenu, otrzymanych metodą katalitycznej kopolimeryzacji w roztworze -metoda opatentowana przez SABIC. Wprowadzenie polarnych grup wodorotlenowych umożliwiło silne oddziaływania wiążące

z powierzchnią materiałów polarnych. Co ciekawe, wykazano, że nawet przy niskiej liczbie grup -OH, finalne produkty IRF-PO charakteryzowały się znakomitą adhezją, zachowując jednocześnie doskonałą kompatybilność z niepolarnymi poliolefinami. Grupy wodorotlenowe tworzą w niepolarnej matrycy poliolefinowej „gniazda” wiązań wodorowych, generując termorewersyjne sieciowanie, co zapewnia integralność mechaniczną i zwiększa wytrzymałość kleju w temperaturach pracy, przy zachowaniu wysokiej przetwarzalności. Niska lepkość IRF-PO w wysokich temperaturach umożliwia aplikację cienkich warstw, optymalizując zużycie materiału i zapewniając estetyczne, mocne połączenia, które jednak są łatwo rozłączalne, co sprzyja ponownemu użyciu i recyklingowi.

Druga praca wchodząca w skład tej części pracy badawczej (Macromolecules) opisuje nowatorskie, opatentowane (patent EP4484516B1) podejście do zwiększania siły adhezji funkcjonalizowanych poliolefin poprzez mieszanie ich z niefunkcjonalizowanymi odpowiednikami. Badania wykazały, że krystaliczność i mieszalność polimerów znacząco wpływają na końcowe właściwości, a niektóre mieszaniny utrzymują wysoką adhezję IRF-PO nawet przy znacznym rozcieńczeniu (1% wag. 1% poly(propylene-co-hex-1-ene-co-hex-5-en-1-ol)). Do badania zachowania hydroksy-funkcjonalizowanych poliolefin w mieszaninie z niefunkcjonalizowanym odpowiednikiem zastosowano symulacje dynamiki molekularnej, aby potwierdzić tendencję IRF-PO do migracji na granicę fazową z polarnym podłożem (aluminium). Termoplastyczny charakter IRF-PO umożliwia łatwe rozłączanie i ponowne łączenie elementów, wspierając ponowne użycie i recykling.

Mieszanie polimerów umożliwia łączenie ich korzystnych właściwości w jednym materiale. Jednak recykling mechaniczny takich mieszanin napotyka problemy wynikające z konieczności właściwej segregacji odpadów polimerowych. Mimo podobieństw strukturalnych, różne poliolefiny wykazują ograniczoną mieszalność, co prowadzi do pogorszenia właściwości mechanicznych i optycznych materiałów wtórnych. Doktorant słusznie wskazuje że jednym z rozwiązań dla produkcji wysokowydajnych wyrobów z polimerów pochodzących z recyklingu jest stosowanie skutecznych metod kompatybilizacji. W tym świetle w Rozdziale 3 opracowania Doktorant koncentruje się na metodach syntezy i analizy serii - zaproponowanych i zsyntezowanych przez siebie - kompatybilizatorów dla mieszanin poliolefin: amfifilowych kopolimerów opartych na FPO oraz poliolefinopodobnych poliestrów (mieszanek dwu- i trójskładnikowych PP/poliwęglan (PC) oraz PP/polietylen (PE)). W badaniach oceniano efektywność kompatybilizatorów w mieszaninach PP/PC, stosując pianowanie jako wskaźnik interakcji faz. Badania wykazały, że amfifilowe kopolimery graftowe i blokowe oraz alifatyczne poliestry poprawiają morfologię mieszanin i właściwości mechaniczne, umożliwiając produkcję materiałów wysoko plastycznych. Najlepszy kompatybilizator pozwolił uzyskać stabilną mieszaninę o wysokiej wytrzymałości stopionej i niskiej gęstości pian (<50 kg/m³) przy prostym składzie PP/PC 80/20 i niewielkiej ilości dodatku kompatybilizatora. Takie podejście umożliwiło produkcję wysokowydajnych pian PP/PC bez konieczności stosowania kosztownych rozgałęzionych analogów polipropylenu. Wynikiem pracy Doktoranta są nie tylko dwie

ważne prace naukowe, w których pełni rolę pierwszego autora (ACS Applied Polymer Materials 2021 3 (11), 5509-5516; Science Advances 2024, eado1944) ale uzyskanie patentu (Hot melt adhesives based on blends comprising non-functionalized and functionalized polyolefins, EP4484516B1).

Autor wielokrotnie podkreśla, iż zrozumienie zależności między strukturą chemiczną a właściwościami poliolefin funkcjonalizowanych jest niezbędne dla ich skutecznego zastosowania. Właściwości te są determinowane przez parametry takie jak masa cząsteczkowa, polidispersyjność, krystaliczność, poziom funkcjonalizacji, stężenie oraz rozmieszczenie rozgałęzień łańcuchów. Refleksja ta zawarta jest już w motcie pracy: *Wnikliwa charakterystyka jako droga do przełomowych zastosowań*” i wielokrotnie pojawia się w treści dysertacji jako odniesienie obserwowanych zależności do natury chemicznej czy właściwości tekstualnych badanych materiałów. Silnie wybrzmiewa aspekt aplikacyjny chociażby w kontekście otrzymywania funkcjonalizowanych poliolefin w obecności katalizatora. Autor wskazuje na szerokie możliwości tej metody umożliwiające celowaną kontrolę właściwości polimeru, w tym poziomu funkcyjności hydroksylowej, a tym samym siły adhezji. Niemniej wskazuje, że chociaż proces jest łatwy do zastosowania w skali laboratoryjnej, w przypadku komercyjnej produkcji HO-FPO zmiana poziomu funkcyjności poprzez dostrojenie warunków podawania komonomeru funkcjonalizowanego spowoduje powstawanie znacznych ilości materiału niezgodnego ze specyfikacją podczas zmian w składzie chemicznym. Proponuje więc inne łatwiejsze i bardziej ekonomiczne rozwiązanie: rozcieńczanie poliolefin funkcjonalizowanych poliolefinami niefunkcjonalizowanymi. Ten fragment dysertacji uważam za najbardziej wartościowy i reprezentatywny dla osiągnięć naukowych Pana Jakuba Kruszyńskiego. W licznych fragmentach dysertacji podkreślany jest także ‘zielony’ wymiar przedstawianych rozwiązań, zgodny z ideą zrównoważonej gospodarki polimerowej.

UWAGI POLEMICZNE

W odniesieniu do dysertacji trudno doszukać się błędów merytorycznych można jednak postawić komentarzy, które z pewnością mogą być wyjaśnione w trakcie publicznej obrony pracy.

- 1) Czy utworzenie wiązania chemicznego pomiędzy polimerem a powierzchnią metalu jest główną przyczyną poprawy adhezji? Czy poprawa tego parametru, w kontekście badań Doktoranta (dynamika molekularna), może być związana z uformowaniem w strefie międzyfazowej warstwy o niskiej krystaliczności i niskiej masie cząsteczkowej?
- 2) W jakim obszarze badań obserwowalne efekty wzmocnienie adhezji mogą zostać przypisane zjawisku epitaksji?
- 3) Czy zbadano bardziej szczegółowo wpływ chropowatości powierzchni (zmiany w porowatości, naturze i liczbie grup powierzchniowych, dodatkowy wpływ adhezji mechanicznej)?
- 4) Jak zmiana hydrofilowości (polarności) produktu siloksy-funkcjonalizowanego 4Si wiąże się z jego słabą adhezją?

- 5) Trochę brakuje mi tego, że Autor nie podaje swojego uczestnictwa w konferencjach krajowych i międzynarodowych.

WNIOSKI KOŃCOWE

Pomimo moich powyższych uwag, które mają oczywiście charakter dyskusyjny, chciałabym wyrazić moje uznanie dla pracy Doktoranta oraz podkreślić wysokie znaczenie naukowe uzyskanych wyników. Pracę doktorską oceniam bardzo pozytywnie. Jednocześnie stwierdzam, że praca Pana Jakuba Kruszyńskiego w pełni spełnia kryteria ustawowe określone w ustawie Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce z dnia 20 lipca 2018 roku (Dz.U.2021 poz. 478) stawiane rozprawom doktorskim w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych, w dyscyplinie nauki chemiczne i wnoszę o dopuszczenie Doktoranta do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Rzetelność i dojrzałość w formułowaniu hipotez badawczych, rozległy zakres badań oraz wysoka wartość naukowa pracy doktorskiej wnoszą istotny wkład w rozwój metod i aplikacji chemii polimerów. Biorąc pod uwagę fakt opracowania nowatorskiego, opatentowanego (Hot melt adhesives based on blends comprising non-functionalized and functionalized polyolefins, patent EP4484516B1) podejścia do zwiększania siły adhezji funkcjonalizowanych poliolefin poprzez mieszanie ich z niefunkcjonalizowanymi odpowiednikami **wnoszę o wyróżnienie pracy**, jeżeli Doktorant spełnia pozostałe wymogi stawiane dla wyróżnionych prac na Wydziale Chemicznym Politechniki Gdańskiej.