

Prof. dr hab. inż. Piotr Król  
Katedra Polimerów i Biopolimerów  
Wydział Chemiczny  
Politechnika Rzeszowska im. I. Łukasiewicza

### **R e c e n z j a**

**dorobku naukowego w postępowaniu o nadanie dr. Konstantinosowi Raftopoulosowi  
stopnia doktora habilitowanego w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych  
w dyscyplinie nauki fizyczne**

#### **1. Informacje ogólne**

Podstawą formalną opracowania niniejszej recenzji jest decyzja Rady Dyscypliny Nauki Fizyczne Uniwersytetu Jagiellońskiego z dnia 18 kwietnia 2024 roku o powołaniu mojej osoby na recenzenta w postępowaniu o nadanie Panu dr. Konstantinosowi Raftopoulosowi stopnia doktora habilitowanego w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych w dyscyplinie nauki fizyczne. Niniejszą recenzję opracowałem na podstawie dostarczonych mi elektronicznie materiałów w tym Autoreferatu Habilitanta.

Dr Konstantinos Raftopoulos stopień naukowy doktora w zakresie fizyki uzyskał w roku 2011 w Narodowej Politechnice „Metsowio” w Atenach, na Wydziale Matematyki Stosowanej i Nauk Fizycznych na podstawie rozprawy doktorskiej pt. *„Zależności typu strukturalno-właściwości w nanostrukturalnych materiałach polimerowych”*.

Od 2012 roku do chwili obecnej z przerwami Jego kariera naukowa związana jest głównie z Wydziałem Inżynierii i Technologii Chemicznej Politechniki Krakowskiej, gdzie obecnie zatrudniony jest na stanowisku adiunkta w Katedrze Chemii i Technologii Polimerów. W latach 2014 -2015 przebywał jako stypendysta Fundacji Uniwersytetu Technicznego w Monachium, w Zakładzie Fizyki Materii Miękkiej w Katedrze Materiałów Funkcjonalnych, a w roku następnym zatrudniony był tam jako pracownik naukowo-dydaktyczny. Jego zainteresowania naukowe związane są z fizykochemią strukturalną materiałów polimerowych i tej tematyki dotyczy Jego dorobek naukowy przedłożony w ocenianym postępowaniu habilitacyjnym.

#### **2. Ocena merytoryczna dorobku naukowego**

Dorobek naukowy dr. Konstantinosa Raftopoulosa przedłożony w niniejszym postępowaniu zawarty jest zasadniczo w 11 publikacjach naukowych (A1-A11), w których odgrywa On istotną rolę jako pierwszy autor lub autor korespondencyjny. Z załączonych Oświadczeń Współautorów wynika, że Jego wkład dotyczył koncepcji badawczej, wykonywania pomiarów metodami fizycznymi oraz interpretacji uzyskanych wyników, a także redagowania publikacji. Natomiast synteza badanych materiałów polimerowych i przygotowania próbek do badań były wykonane przez współautorów chemików.

Należy stwierdzić, że od co najmniej 15 lat wprowadzenie POSS jako nanonapełniaczy polimerów z obojętnymi podstawnikami głównie cyklopentadienylowymi jest przedmiotem zainteresowania badaczy głównie pod kątem usztywnienia matrycy różnych poliuretanów, a także polimerów termoplastycznych np. PET, poprzez podwyższenie  $T_g$  i tym samym

poprawy wytrzymałości mechanicznej i przetwórczej, a także obniżenia tą drogą palności kompozytów polimerowych. W tym przypadku obecność grup funkcyjnych POSS i sposób jego inkorporowania nie ma dużego znaczenia, co zresztą stwierdzono w pracy [A4]. Warto wspomnieć, że nanokompozyty PU-POSS są również przedmiotem zainteresowania jako nowoczesne biomateriały.

Skoncentrowanie się w badaniach na polimerach bardziej złożonych, którymi z natury są poliuretany, które formują się w postaci trudnomieszalnych faz zbudowanych ze sztywnych segmentów uretanowych i giętkich segmentów eterowych lub poliestrowych, pozwoliło Habilitantowi na ukazanie pełnej możliwości i przydatności wykorzystywanego przez fizyków aparatu badawczego - tym bardziej, że jako nanonapełniacze tych polimerów zastosował takie struktury POSS, które miały możliwość wbudowywania się w łańcuchy poliuretanów. Przeanalizowałem warianty syntezowanych poliuretanów oraz struktur POSS, które Habilitant przebadął i opisał w kolejnych publikacjach i dla porządku podaję je w poniższej tabeli, zwłaszcza że wybór materiałów ma w przytoczonych pracach istotne znaczenie. Analizowane warianty spośród wielu możliwości przedstawiam jako zacienione miejsca.

| <i>Materiał poliuretanowy</i><br>→                       | <i>Elastomer segmentowy aromatyczny na bazie PTMG+MDI+BD</i><br>[A1, A2, A3, A5]. | <i>Elastomer segmentowy alifatyczny na PTMG+HDI+BD</i><br>[A6, A9] | <i>PU termoplastyczny pochodzenia handlowego na bazie MDI</i><br>[A8] | <i>PU syntezowany wg metody bezizocyjacji: trójfunkcyjny węglan+amina pierwszorzędowa</i><br>A[10] | <i>Pianki PU na bazie poliolu + MDI</i><br>[A7] | <i>PU ciekłokrystaliczny: MDI + PTMG + mezo-geniczny diol</i> [A11] |
|----------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|
| <i>Struktura POSS</i> ↓                                  |                                                                                   |                                                                    |                                                                       |                                                                                                    |                                                 |                                                                     |
| Otwartoklatkowy dwufunkcyjny (grupy -OH na 2 atomach Si) |                                                                                   |                                                                    |                                                                       |                                                                                                    |                                                 |                                                                     |
| 8 grup -OH na końcu krótkich podstawników                |                                                                                   |                                                                    |                                                                       |                                                                                                    |                                                 |                                                                     |
| Brak reaktywnych podstawników                            |                                                                                   |                                                                    |                                                                       |                                                                                                    |                                                 |                                                                     |
| Wielofunkcyjny (gwiazdzisty)                             |                                                                                   |                                                                    |                                                                       |                                                                                                    |                                                 |                                                                     |
| Monofunkcyjny (grupy wiszące)                            |                                                                                   |                                                                    |                                                                       |                                                                                                    |                                                 |                                                                     |
| 3 podstawniki z grupami glicydowymi                      |                                                                                   |                                                                    |                                                                       |                                                                                                    |                                                 |                                                                     |
| 1 podstawnik z grupą glicydylową                         |                                                                                   |                                                                    |                                                                       |                                                                                                    |                                                 |                                                                     |
| Trójfunkcyjny                                            |                                                                                   |                                                                    |                                                                       |                                                                                                    |                                                 |                                                                     |

Najdokładniej przebadane przez Autora zostały, jak widać, elastomery zarówno aromatyczne jak i alifatyczne oraz pianki PU i przejściom fazowym w tych materiałach



poświęcę więcej uwagi. Dla porządku pragnę zauważyć, że modyfikacja elastomerów PU syntezowanych przy udziale aromatycznego diizocyjanianu MDI jak i alifatycznego - HDI przez POSS zawierających 8 grup -OH na końcu krótkich podstawników alifatycznych nie gwarantuje zawsze pełnego przereagowania wszystkich tych grup mimo prowadzenia dwuetapowej polimeryzacji poprzez stadium reaktywnego prepolimeru izocyjanianowego. Należy bowiem liczyć się, że w tych warunkach, zwłaszcza może dochodzić do silnych efektów sterycznych i dyfuzyjnych zwłaszcza w końcowych etapach przedłużenia łańcuchów poliuretanowych. Powtórzenia eksperymentów zarówno syntezy jak i pomiarów fizykochemicznych mogłoby nie dać identycznych wyników.

W matrycy elastomeru PU zaobserwowano rozdział faz, choć występujące przejścia fazowe w fazie elastycznej, praktycznie nie obserwowane metodą DSC, można było stwierdzić dopiero w widmie relaksacyjnym, na którym ujawniła się  $\alpha$  relaksacja. Dlatego często analizowane przejścia te wyłącznie metodą DSC mogą być błędnie interpretowane jako nie występowanie  $T_g$  w fazie giętkiej (małe zmiany ciepła właściwego zbliżone do składnika polioliowego). Natomiast wprowadzenie POSS w innych konfiguracjach powoduje już duże zmiany  $T_g$ , np. POSS usieciowany przy zawartości 10% wag. nanokompozycie spowodował jej wzrost nawet o 40K. Wskazuje to na radykalne różnice w mechanizmach, za pomocą których POSS wpływa na mobilność układu w zależności od sposobu jego wprowadzenia do matrycy polimerowej. Zresztą nie jest on zawsze równomiernie rozmieszczony w matrycy, co pokazały analizy SEM-EDS. Co mnie szczególnie zaciekało w przypadku użycia POSS wielofunkcyjnego to to, że ta nierównomierność spowodowała bardzo duży spadek modułu Younga w fazie powyżej  $T_g$ . Ja bym to łączył z niedoskonałym ujednorodnieniem elastomeru na etapie jego przetwarzania.

Ciekawe, ale nie zadziwiające jest uzyskanie odmiennych struktur w układach PU-POSS, w których PU otrzymanych był z użyciem alifatycznego diizocyjanianu HDI, gdzie zaobserwowano m.in. struktury krystaliczne typu *rdzeń-powłoka*. Liniowa struktura segmentów: HDI-POG-POSS może powodować większe uporządkowanie sprzyjające krystalizacji.

Z kolei wprowadzenie POSS jako wielofunkcyjnego nanonapełniacza POSS do pianek PU było już przedmiotem wcześniejszych badań. Oczekiwano tu, że w ten sposób zostanie zwiększona odporność termiczna tych materiałów, wskutek wzrostu  $T_g$  fazy sztywnej, na co Habilitant zwrócił uwagę w rozdziale c7. Poza tym sama obecność struktur Si może podwyższać odporność termiczną i ogniową materiału poprzez korzystne zmniejszenie przewodnictwa cieplnego wskutek obniżenie ciepła właściwego.

Natomiast PU syntezowane alternatywnymi metodami czyli bez użycia diizocyjanianów, na obecnym etapie rozwoju technologii nie mają praktycznego znaczenia, ale rozumiem że dla Autora były o tyle ważne, że zaistniała tu możliwość trwałego wbudowania POSS z grupami glicydowymi i zbadania mobilności powstałych faz. Zastosowano cząsteczki POSS z 3 podstawnikami glicydowymi, które zastąpiły węzły węglanowe oraz włączono POSS z jedną tylko grupą glicydową. Ze względu na zauważoną znaczną higroskopijność otrzymanych materiałów badania wpływu POSS na mobilność matrycy przeprowadzono zarówno bez osuszania jak i po osuszeniu materiałów za pomocą środka suszącego ( $P_4O_{10}$ ), co świadczy o wnikliwości badawczej Autorów tych badań. W przypadku dużych stężeń POSS (ok.5%) dochodziło do utworzenia aglomeratów o rozmiarach mniejszych niż 1  $\mu m$ . Jednakże liczba aglomeratów była znacznie mniejsza w przypadku materiałów opartych na POSS



trójfunkcyjnym, gdzie POSS stanowił węzeł sieci, a zatem jego asocjacja z innymi cząsteczkami POSS była ograniczona. Wprowadzenie do sieci polimerowej monofunkcyjnego POSS, który "rozluźnia" matrycę, spowodowało z kolei obniżenie temperatury  $T_g$ , i tym samym zwiększenie mobilności fazy elastycznej w niskich temperaturach - niskiej częstotliwości. W tych układach istotną rolę, jak stwierdził Autor odgrywa woda hydratacyjna, która poprzez wiązania wodorowe łączy się z grupami karboksylowymi i wpływa na dynamikę sieci PU-POSS.

W pracach swoich Habilitant zaprezentował także badania dynamiki blend: poliuretan termoplastyczny (TPU) – POSS [8]. POSS nie wpływał tu w znacznym stopniu na ostateczny stopień separacji faz, natomiast miał on wpływa na wewnętrzny stopień krystaliczności w sztywnych domenach, co jest cennym spostrzeżeniem, ponieważ POSS może tu mieć znaczny wpływ na właściwości mechaniczne tak wytworzonego materiału elastomerowego.

Przedstawiona powyżej tematyka badań, dobrze się wpisuje w dotychczasowe zainteresowania naukowe dr. Konstantinosa Raftopoulou jako fizyka-specjalisty z zakresu analiz strukturalnych polimerów, tym bardziej że obejmuje ona poliuretany jako polimery ze swej natury złożone strukturalnie i fazowo, które modyfikowane chemicznie lub fizycznie przez nanostruktury POSS stworzyły Mu duże możliwości wykazania się swoją wiedzą i dociekliwością badawczą. Wykorzystał fakt, że inkorporacja POSS do matrycy PU może być prowadzona w różnych sposób – przez wprowadzanie nanocząsteczek do składnika polioliowego i potem wytworzenie z jego udziałem prepolimeru jako półproduktu do elastomerów i pianek lub poprzez fizyczne zmieszania z handlowym TPU i w każdym z tych przypadków znajduje to odzwierciedlenie w budowie fazowej nanokompozytu. W każdym z tych przypadków POSS stwarza duże możliwości modyfikacji struktur fizycznych, skutkujących zróżnicowaną mobilnością fazy elastycznej i sztywnej, co wykazał Habilitant. Aby to wykazać Autor korzystał z wielu metod instrumentalnych, pozwalających na wnikliwe przeanalizowanie właściwości fizycznych wytworzonych materiałów. Szczególną uwagę pragnę zwrócić na dopełniającą wiedzę o przemianach w fazie giętkiej PU zastosowane w cytowanych pracach metody analizy oparte na różnych zjawiskach fizycznych rejestrowanych w skali mikro: kalorymetrię DSC w wersji statycznej i dynamicznej (TMA), a szczególnie spektroskopię dielektryczną wraz z pomiarami termomechanicznymi (DMA) oraz metody obrazujące budowę faz i ich powierzchni: mikroskopie AFM i SEM-EDS oraz rentgenografię SAXS.

Po powyższej analizie cytowanych prac jestem w pełni przekonany o wartości dokonanego osiągnięcia habilitacyjnego od strony nowości naukowej, czas teraz przejść do oceny pozostałych osiągnięć dr. Konstantinosa Raftopoulou.

### **3. Ocena dorobku naukowego**

Jak już wspomniałem cykl publikacji habilitacyjnych obejmuje 11 prac opublikowanych w renomowanych czasopismach, spośród których chciałbym wyróżnić publikacje A4 w *Prog. Polym. Sci.* (IF=25,766) i A1-A3 w *Macromolecules* (IF>5,5) oraz A10 i A11 w *Polymer* (IF=4,6). Uznany w kręgu naukowców zajmujących się fizyką polimerów jest też czasopismo *J. Polym. Sci. Part B, Polym. Phys.* oraz *J. Therm. Anal.* w którym ukazały się prace A8 i A5. Niezależnie od powyższego dr Konstantinos Raftopoulos jest autorem 51 publikacji naukowych (w tym 40 po uzyskaniu stopnia doktora), z których znaczna część dotyczy



poliuretanów, opublikowanych w kolejnych latach badań prowadzonych już w grupie badawczej prof. Krzysztofa Pielichowskiego w Politechnice Krakowskiej, gdzie narodziła się koncepcja Jego pracy habilitacyjnej. Wpisuje się ona jak widać idealnie w dotychczasowe zainteresowania Habilitanta. Dodatkowo wynotowałem ponad 10 Jego wystąpień na konferencjach naukowych krajowych i zagranicznych oraz udział w kilku szkoleniach jako wykładowcy w ramach konferencji. Poza tym jako wykonawca uczestniczył w projektach badawczych NCN: Maestro 2011/02/A/ST8/ 00409 pt. „Zaawansowane organiczno-nieorganiczne materiały hybrydowe zawierające POSS: od nanorozmiarów do makroarchitektury” w latach 2012-2014 i 2016-2017 oraz OPUS 2017/27/B/ST8/01584, pt. „Nowe nanostrukturalne kompozyty hybrydowe poliuretan bezizocyjanianowy / funkcjonalizowany POSS” realizowane w latach 2019-2020 oraz w projekcie NCBiR „Biorafinacja oleju roślinnego do produkcji zaawansowanych materiałów kompozytowych” w roku 2021.

#### **4. Aktywność międzynarodowa i krajowa**

Pan dr Konstantinos Raftopoulos jako obywatel Grecji od samego początku swojej pracy naukowej wykazuje dużą mobilność naukową. Jak już wspomniałem Jego kariera zaczęła się rozwijać już w kraju ojczystym. Gdzie uzyskał stopnia doktora na Politechnice Narodowej „Metsowio” w Atenach i rozpoczął tam pracę naukową m.in. w tematyce poliuretanów. W latach 2012-2014 odbył staż podoktorski w Politechnice Krakowskiej, a następnie został zatrudniony w Uniwersytecie Technicznym w Monachium, początkowo jako stypendysta, a następnie pracownik naukowy. Istotną aktywnością naukową wykazywał więc podczas pracy w trzech różnych krajach: Grecja, Polska i Niemcy, jak i w ramach innej międzynarodowej współpracy badawczej w interdyscyplinarnych zespołach obejmujących specjalistów z różnych instytutów badawczych. W 2016 r. powrócił do Polski i został zatrudniony jako pracownik naukowo-dydaktyczny w Politechnice Krakowskiej. Utrzymuje ponadto kontakty naukowe z placówkami badawczymi w Czechach, Egipcie, Rumuni, Francji i Niemiec, a w Polsce z Katedrą Materii Skondensowanej AGH i Instytutem Katalizy, Fizykochemii Powierzchni PAN w Krakowie oraz Uniwersytetem Medycznym w Warszawie w zakresie swojej specjalizacji naukowej – fizyki polimerów. Znajduje to odzwierciedlenie we wspólnych publikacjach. W mojej ocenie jest uznanym naukowcem w skali międzynarodowej, a jego dalsza kariera stoi przed nim otworem.

#### **5. Aktywność dydaktyczna**

Aktywność dydaktyczna dr Konstantinosa Raftopoulosa miała początek już na Jego macierzystej uczelni w Grecji i w pewnym stopniu kontynuowana była w Uniwersytecie Technicznym w Monachium, ale szerzej rozwinęła się dopiero po roku 2016 w Politechnice Krakowskiej, gdzie prowadził wykłady z materiałoznawstwa i chemii fizycznej polimerów w języku angielskim oraz z metod badań związków chemicznych, prowadził laboratorium z analizy termicznej i dyfrakcji rentgenowskiej w języku polskim oraz przygotowywał doktorantów do samodzielnej pracy publikacyjnej w języku angielskim. Prowadził też kilka kursów zewnętrznych organizowanych przez Politechnikę Krakowską w zakresie zastosowania dynamicznej analizy mechanicznej i termomechanicznej w badaniach materiałów. Poza tym brał udział w tworzeniu laboratorium wydziałowego (WliTCh, PK) w zakresie doboru aparatury rentgenowskiej i skaningowej mikroskopii elektronowej. Do tej pory był opiekunem 10 prac magisterskich oraz inżynierskich oraz kierował 3 projektami badawczymi w ramach wymiany



*Erasmus*. Jak na okres kilkunastoletniej pracy stałej w Politechnice Krakowskiej działalność powyższą oceniam pozytywnie, widzę możliwości jej pogłębiania, a na podkreślenie zasługuje Jego zaangażowanie w pracy z doktorantami.

## 6. Pozostała działalność i nagrody

W tym rozdziale pragnę zwrócić uwagę na Członkostwo Szanownego Habilitanta w Komitecie Naukowym 7<sup>th</sup> Central and Eastern European Conference on Thermal Analysis and Calorimetry (CEEC-TAC7), Brno, Czechy, sierpień 28-31, 2023, Komitecie Programowym X Szkoły Analizy Termicznej SAT w Zakopane, 2023 oraz Komitecie Organizacyjnym 8<sup>th</sup> International Seminar on Modern Polymeric Materials for Environmental Applications, Kraków, 2023.

Na uwagę zasługuje także wielokrotnie otrzymywane Nagrody im. Thomaidis za postępy w nauce przez Politechnikę „Metsowio” (2007/2008, 2008/2009, 2009/2010, 2010/2011) oraz Nagroda Zespołowa Rektora Politechniki Krakowskiej (2019).

## 7. Konkluzja

Reasumując, przedstawione w publikacjach A1-A12 i omówione w Autoreferacie wyniki badań w zakresie oddziaływań strukturalnych w układach *poliuretan-POSS* uważam za w pełni oryginalne osiągnięcia Pana dr. Konstantinosa Raftopoulou uzyskane w okresie po otrzymaniu stopnia naukowego doktora. Obok wskazanych prac część oryginalnych wyników z tej tematyki zawarte zostało w kilku innych artykułach, o których wspomniał w swoim Autoreferacie. Przytoczona parametryzacja dorobku naukowego świadczy o rozpoznawalności Jego osiągnięć w piśmiennictwie naukowym w tematyce fizyki materiałów polimerowych: suma IF=200, ok. 700 cytowań bez autocytowań i IH-18. Kandydat w swojej pracy naukowej współpracuje z wieloma uznanymi ośrodkami naukowymi w Polsce i zagranicą zwłaszcza w Grecji i Niemczech. Podczas pracy w Politechnice Krakowskiej wykazuje się aktywną badawczą i działalnością dydaktyczną zwłaszcza wśród doktorantów.

Mając na uwadze całokształt wyrażonej powyżej opinii nie mam wątpliwości, że w świetle Ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki z 14 marca 2003 (Dz. U.R.P. nr: 65703, poz. 1789 ze zm. w Dz. U.KP. z 2005 r., nr 164, poz. 1365) i Rozporządzenia Ministra Edukacji Narodowej i Sportu z dnia 15 stycznia 2004 w sprawie szczegółowego trybu przeprowadzania czynności w przewodach doktorskim i habilitacyjnym oraz postępowaniu o nadanie tytułu profesora (Dz. U. R.P. nr 15/04, poz. 128 ze zm. W Dz. U. R.P. z 2005 roku nr 252, poz. 2125) z późniejszymi uzupełnieniami – Pan dr Konstantinos Raftopoulos osiągnął poziom naukowy uzasadniający moje poparcie dla nadania Mu przez Szanowną Radę Dyscypliny Nauki Fizyczne Uniwersytetu Jagiellońskiego stopnia naukowego doktora habilitowanego w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych w dyscyplinie nauk fizycznych.

Piotr Król