Politechnika Śląska

Wydział Chemiczny
Katedra Fizykochemii i Technologii Polimerów
ul.Strzody 9, 44-100 Gliwice

prof. dr hab. inż.
Dorota NEUGEBAUER

e-mail: dorota.neugebauer@polsl.pl

Gliwice, 14.11.2019

Ocena osiągnięcia naukowego pt. „Badania reakcji polimeryzacji wolnorodnikowej kwasu itakonowego" oraz dorobku naukowego, dydaktycznego i organizacyjnego Pana dr inż. Szczepana Bednarza w związku z prowadzonym postępowaniem habilitacyjnym

Zestaw dostarczonych dokumentów zawierał wniosek Kandydata o przeprowadzenie postępowania habilitacyjnego w dziedzinie nauk technicznych, w dyscyplinie technologia chemiczna. Do wniosku załączono autoreferat (w wersji polskiej i angielskiej), wykaz opublikowanych prac naukowych wraz z informacją o osiągnięciach dydaktycznych, współpracy naukowej i popularyzacji nauki, kopie artykułów stanowiących podstawę habilitacji wraz z oświadczeniami współautorów oraz kopię dyplomu uzyskania stopnia naukowego doktora.

Pan dr inż. Szczepan Bednarz ukończył studia na Wydziale Inżynierii i Technologii Chemicznej Politechniki Krakowskiej im. T. Kościuszki w 2000 roku, po czym na tym samym Wydziale podjął studia doktoranckie zakończone uzyskaniem stopnia doktora nauk chemicznych w 2006 roku. Zarówno praca magisterska, jak i doktorska obejmowały zagadnienia z zakresu syntezy organicznej z udziałem promieniowania mikrofalowego i zostały wykonane pod kierunkiem prof. Dariusza Bogdała. Jednocześnie od 2004 roku dr Bednarz łączył obowiązki doktoranta z rozpoczętą pracą na Wydziale Technologii Żywności Uniwersytetu Rolniczego im. Hugona Kołłątaja w Krakowie, gdzie był zatrudniony przez 6 lat prowadząc badania w zakresie chemii polisacharydów. W 2010 roku powrócił na Politechnikę Krakowską i Wydział, z którym był wcześniej związany, gdzie jako adiunkt początkowo w Katedrze Chemii Polimerów, a następnie w Katedrze Biotechnologii i Materiałów Odnawialnych, obecnie Katedra Biotechnologii i Chemii Fizycznej, do chwili obecnej realizuje swoją działalność zawodową. W tym czasie odbył kilka krótkoterminowych staży naukowych zagranicą, podjął także współpracę z ośrodkami zagranicznymi oraz z sektorem przemysłowym.

Ocena dorobku naukowego

Dr inż. Szczepan Bednarz swoją pracę naukową rozpoczął od badania wpływu promieniowania mikrofalowego na przebieg procesu kondensacji w układzie homo- i heterogenicznym. Jednocześnie swoje zainteresowania skupił na cyklodekstrynach wiązanych na powierzchni włókien celulozowych i sieciowaniu poliestrów cyklodekstrynowych. W kolejnym etapie zajął się syntezą poliestrów z kwasu cytrynowego i ich degradacją termiczną,

SEKRETARIAT WiITCh
Wpłynęło dnia 15.11.2019
L.Dz. 2575/2019

co spowodowało skierowanie dalszych badań na produkt rozpadu termicznego kwasu cytrynowego, jakim jest kwas itakonowy. Synteza poli(kwasu itakonowego) za pomocą polimeryzacji rodnikowej stała się jednym z głównych zagadnień badawczych, którym Kandydat zajął się gromadząc materiał przedstawiony jako osiągnięcie w niniejszym postępowaniu habilitacyjnym. Badania tych biodegradowalnych polielektrolitów anionowych oraz ich charakterystyka strukturalna i morfologiczna obejmowały także struktury poliamfolityczne mając na uwadze potencjalne zastosowania w formie nano- i makrożeli o właściwościach chelatujących jony metali.

W swoim dorobku naukowym po uzyskaniu stopnia doktora Kandydat wykazał 21 artykułów (22 artykuły w tab. 3.10) w czasopismach z bazy JCR i 1 patent, z czego w 10 pracach jest jednocześnie pierwszym i korespondencyjnym autorem. Zgodnie z danymi bibliograficznymi podanymi w załączonej dokumentacji łączna wartość współczynnika wpływu wynosi 64,42, liczba cytowań *wg WoS* 306 (bez autocytowań 279), a indeks Hirscha jest równy 11. W bazie *WoS* na dzień 5.11.2019 dodatkowo znajduje się 6 publikacji współautorstwa dr Bednarza, w tym 2 przed uzyskaniem stopnia doktora (*Tetrahedron* 2003 i *Synthetic Communications* 2005, ΣIF = 5,46), 1 artykuł opublikowany już po złożeniu wniosku (*Green Chemistry* 2019), zaś pozostałe 3 (*Tetrahedron* 2006, *Czech Journal of Food Science* 2012, *Przemysł Chemiczny* 2011) z niewiadomych względów nie zostały ujęte przez Habilitanta w wykazie prac opublikowanych. Od czasu złożenia wniosku liczba cytowań zwiększyła się o ok. 11% czyli do 345 (313). Dorobek konferencyjny obejmujący 11 prezentacji ustnych (w tym 3 na krajowych konferencjach) i 22 postery, wskazuje na przeciętną aktywność jak na pracownika naukowego z 18-letnim stażem (włącznie z okresem studiów doktoranckich).

Cykl 7 prac naukowych stanowiących podstawę do wszczęcia postępowania habilitacyjnego obejmuje 4 artykuły w czasopismach o większym współczynniku wpływu ([H1-3] *European Polymer Journal* IF = 3,74 i [H4] *Catalysis Today* IF = 4,31), a dla pozostałych, w tym 1 artykuł w *Przemyśle Chemicznym* [H5-7] wynosi poniżej 1,8, co daje sumaryczny IF cyklu równy 18,5 (średnio 2,64). Wkład Kandydata, który jest pierwszym i korespondencyjnym autorem w tych wieloautorskich pracach (z wyjątkiem [H2] 3 współautorów i [[H6-7] 2 współautorów), został oszacowany średnio na 71% (55-80%). Można odczuwać niedosyt, że Habilitant nie przygotował artykułu przeglądowego, który stanowiłby zestawienie wyników innych ośrodków w porównaniu z własnymi, co wieńczyłoby etap pracy w zakresie osiągnięcia i doskonale uzupełniało przedstawiony cykl.

Ocena osiągnięcia naukowego

Autorski przewodnik, na który składa się 7 artykułów, opisuje badania fizykochemiczne klasycznej polimeryzacji rodnikowej kwasu itakonowego, który jest naturalnym kwasem dikarboksylowym zawierającym jedną grupę winylową. Generalnie polimery kwasu itakonowego mogą być otrzymywane pośrednio z jego estrów winylowych z zabezpieczonymi grupami karboksylowymi lub bezpośrednio poprzez polikondensację wykorzystując grupy karboksylowe i odpowiedni glikol lub polimeryzację rodnikową kosztem wiązań winylowych. Kandydat wybrał tą ostatnią strategię, aby przygotować polielektrolity anionowe charakteryzujące się rozgałęzioną strukturą i polidyspersyjnością

oraz kopolimery itakonowe z nienasyconymi wiązaniami winylowymi umożliwiającymi przygotowanie hydrożeli. Ze względu na udział reakcji ubocznych, specyfikę rozpuszczalnika oraz dodatek komonomeru struktury łańcuchów polikwasu wykazywały zróżnicowanie, co miało istotny wpływ na efekt sieciowania i tworzenie hydrożeli o różnym stopniu pęcznienia oraz morfologii.

Syntezę poli(kwasu itakonowego) opisano już wcześniej w latach 60-tych, jednak Habilitant postanowił dokładniej przebadać przebieg polimeryzacji rodnikowej i określić strukturę polimeru. Polimeryzacja kwasu itakonowego była prowadzona wobec nadsiarczanu amoniowego jako inicjatora w układzie wodnym w 65°C [H1]. Kinetyka wyznaczona za pomocą spektrometrii Ramana wykazywała nietypową zależność szybkości polimeryzacji od stężenia monomeru i szybkości rozkładu inicjatora od stężenia inicjatora. Z kolei analizy NMR i ESI-MS krótkich łańcuchów polimeru umożliwiły identyfikację grup końcowych, tj. siarczanowe, hydroksylowe i laktonowe, które tworzyły się w wyniku utleniania monomeru, zaś mikrostruktura potwierdziła udział typowych reakcji ubocznych, tj. dysproporcjonowanie, rekombinacja i reakcje przeniesienia. Analogiczne polimeryzacje zostały przeprowadzone z dodatkiem rozpuszczalnika głębokoeutektycznego (*deep eutectic solvent*), do których należą IV-rzędowe sole amoniowe, np. chlorek choliny i chlorek tetraetyloamoniowy [H2]. W tym przypadku oddziaływania elektrostatyczne z wytworzeniem wiązania wodorowego są możliwe ze względu na donorowy charakter kwasu itakonowego i akceptorowy rozpuszczalnika. Jednocześnie w obecności chlorku choliny w wyniku jego reakcji z grupą karboksylową przy grupie metylenowej w kwasie itakonowym zaobserwowano tworzenie się estru o charakterze cieczy jonowej, dzięki czemu polimer zyskał charakter amfolitu (aniony karboksylowe i kationy choliny). Natomiast częściową dekarboksylację obydwu grup kwasowych potwierdziło pojawienie się nowych grup metylowych i metinowych w polimerze, podczas gdy abstrakcja/pobranie wodoru metylenowego z wytworzeniem rodnika metinowego prowadziła do powstania rozgałęzień. Dalsze badania polimeryzacji w układzie wodnym z dodatkiem soli choliny, tj. chlorku, hydrofosforanu i octanu, [H4] wskazały na aktywowanie rozpadu nadsiarczanu według I-rzędowej zależności i utlenianie choliny głównie do aldehydu betainy. Obecność soli choliny zwiększała rozpuszczalność kwasu w wodzie, dzięki czemu otrzymane polimery posiadały większy średni ciężar cząsteczkowy, ale jednocześnie większą dyspersyjność, którą wytłumaczono nieregularną strukturą polimeru i obecnością rozgałęzień.

Do opracowanego powyżej układu polimeryzacji dodano komonomer, tj. *N,N'*-metylenobisakryloamid, który jest popularnym czynnikiem sieciującym [H3,H5]. Utworzone w ten sposób kopolimery zawierały zarówno grupy karboksylowe, jak i zdolne do sieciowania grupy winylowe, dlatego badania przeprowadzono dla frakcji zolu oraz frakcji żelowej. Porównując układy w wodzie i rozpuszczalniku głębokoeutektycznym, chlorek choliny wykazywał dodatkowo katalityczne działanie wpływając na większą szybkość kopolimeryzacji. Podobnie proces żelowania następował znacznie szybciej, a hydrożel itakonowy charakteryzował się większą gęstością usieciowania, a przez to mniejszym stopniem pęcznienia, większą sztywnością i wytrzymałością na ściskanie niż ten przygotowany w wodzie. Początkowo tworzące się struktury rozgałęzione zawierają znaczną ilość nieprzereagowanych grup winylowych w jednostkach wbudowanego diakryloamidu, a ich cząstki osiągają wielkości 10-100 nm, podczas gdy w dalszym etapie polimeryzacji

ulegają one przereagowaniu z wytworzeniem makrożeli. W celu wytworzenia materiałów porowatych, określanych jako kserożele, w syntezie hydrożelu użyto obok chlorku choliny drugi rozpuszczalnik, tj. obojętny PEG [H6,H7]. W takich warunkach polimeryzacja przebiegała z segregacją fazową, a obecność PEG spowodowała wytworzenie makroporów, po czym PEG mógł być usunięty w dogodny sposób poprzez rozpuszczenie w wodzie. Jednak nie udało się wyjaśnić co jest przyczyną mniejszej powierzchni właściwej układów makroporowatych charakteryzujących się mniejszą pojemnością porów w stosunku do układów litych. W środowisku zasadowym grupy karboksylowe znajdujące się w hydrożelu/kserożelu ulegają jonizacji, w wyniku której aniony wykazują zdolności „wyłapywania" kationów. Badania sorpcyjne jonów miedzi wykazały [H7], że pojemność sorpcyjna usieciowanego polimeru itakonowego stanowiła ok. 170 mg/g (Cu^{2+}/kserożel), przy czym wielkość ta była nieznacznie mniejsza dla układów makroporowatych z dodatkiem PEG (~150 mg/g), zaś 3-krotnie mniejsza dla układów modyfikowanych kwasem akrylowym lub 2-akryloamido-2-metylopropanowosiarkowym (~50 mg/g). Z kolei odwrócona zależność charakteryzowała zdolności ich oddziaływania z jonami miedzi wskazując na korelację ze stopniem pęcznienia hydrożelu, a jednocześnie stopień oddziaływania wzrastał wraz z temperaturą. Porównując suchy sorbent z hydrożelem teoretyczna maksymalna pojemność sorpcyjna była 20-krotnie większa, chociaż proces suszenia może wpływać na zmianę mikrostruktury gąbek molekularnych, a przez to obniżać zdolności sorpcyjne. Ze względu na powyżej wskazane właściwości, usieciowane polielektrolity anionowe są dogodnymi materiałami do usuwania metali ciężkich w oczyszczaniu wody, jak również mogą stanowić fazę stacjonarną w chromatografii żelowej, czy też pełnić funkcję rusztowania w inżynierii tkankowej. Biokompatybilność polimerów kwasu itakonowego daje także możliwość ich użycia jako nośniki w układach dostarczania leków. Ponadto uważam, że zaprojektowane hydrożelowe sorbenty wydają się ciekawą alternatywą dla materiałów usuwających katalizator miedziowy, który jest stosowany w kontrolowanej polimeryzacji rodnikowej z przeniesieniem atomu prowadzącej do dobrze zdefiniowanych polimerów.

Na podstawie analizy cyklu prac składających się na rozprawę habilitacyjną, wraz z ich omówieniem w formie autoreferatu dołączonego do wniosku, uważam, że następujące cele naukowe zostały osiągnięte przez Habilitanta:

1. określenie kinetyki polimeryzacji rodnikowej inicjowanej nadsiarczanem amoniowym w środowisku wodnym, potwierdzenie udziału reakcji ubocznych i zdefiniowanie grup końcowych w otrzymanym poli(kwasie itakonowym),
2. zastosowanie rozpuszczalnika głębokoeutektycznego zawierającego grupy amoniowe w polimeryzacji rodnikowej z utworzeniem polimeru o nieregularnej strukturze ze względu na dekarboksylację i rozgałęzienia,
3. przedstawienie mechanizmu inicjowania polimeryzacji z udziałem układu redoks, jaki cholina tworzy z użytym inicjatorem rodnikowym oraz tworzenia się jednostek estrowych w wyniku reakcji chlorku choliny z kwasem itakonowym,
4. otrzymanie hydrożeli na bazie kwasu itakonowego z udziałem czynnika sieciującego, w tym makroporowatych struktur kserożeli, wykazujących właściwości sorpcyjne wobec kationów metali ciężkich.

Cykl badań, przedstawiony przez dr inż. Szczepana Bednarza, łączy prace z zakresu kinetyki polimeryzacji i charakterystyki otrzymanych polimerów, w tym struktur usieciowanych, które były poddane analizie mechanicznej i mikroskopowej. Zmiany stężenia monomeru i inicjatora opisano za pomocą modeli kinetycznych, zaś do określenia mechanizmu rozpadu nadsiarczanu wykorzystano oprogramowanie *DynaFit* prowadząc badania *in situ*. Z kolei badania sorpcji jonów Cu^{2+} opierające się na modelu kinetycznym pseudo II rzędu umożliwiły wyznaczenie stałej sorpcji i pojemność chwilową, zaś za pomocą izoterm Langmuira i Freudlicha przedstawiających zależność równowagowej pojemności sorpcyjnej od stężenia równowagowego opisano wpływ temperatury na proces sorpcji jonów miedzi i stopień ich powinowactwa do matrycy hydrożelowej. Odnośnie planów badawczych można wywnioskować, że Kandydat zamierza kontynuować podjęte już wcześniej prace, m.in. w zakresie kinetyki polimeryzacji rodnikowej IV-rzędowych soli amoniowych kwasu metakrylowego, które są prowadzone we współpracy z prof. Lacikiem z Instytutu Polimerów Słowackiej Akademii Nauk.

W odniesieniu się do rozporządzenia Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dn. 1.09.2011, w mojej opinii Habilitant spełnił większość kryteriów oceny w zakresie osiągnięć naukowo-badawczych wymienionych w §3 & §4, z wyjątkiem §3 p.4d odnośnie wynalazków, wzorów użytkowych i przemysłowych, które uzyskały ochronę i zostały wystawione na międzynarodowych lub krajowych wystawach lub targach.

Ocena pozostałej aktywności naukowej oraz pracy dydaktycznej i organizacyjnej

Obok aktywności publikacyjnej i konferencyjnej wymienionej w części dotyczącej dorobku naukowego, Habilitant wykazał jeszcze inne formy aktywności naukowej. Należy do nich recenzowanie manuskryptów publikacji (34), a od 2019 roku jest recenzentem czasopisma *Polymers* w wydawnictwie mdpi. Od roku 2006 uczestniczył w realizacji 6 projektów badawczych, w tym NCBiR we współpracy z przemysłem (SmartLabs) i innymi jednostkami naukowymi oraz jako kierownik w Miniaturze1. Działalność naukowa dr Bednarza została wyróżniona nagrodą zespołową przyznaną przez Rektora PK w 2016 roku.

Habilitant odbył dwa 3-miesięczne staże naukowe, pierwszy z nich jeszcze podczas studiów doktoranckich w Belgii na Katolickim Uniwersytecie w Leuven (2005), a drugi to podoktorski w Instytucie Polimerów Słowackiej Akademii Nauk w Bratysławie (2018). Jednak Jego pierwszy wyjazd badawczo-naukowy związany był z programem ERASMUS, w ramach którego w 2002 roku spędził miesiąc na Uniwersytecie w Paryżu. Ponadto w ramach współpracy z ośrodkami naukowymi w Pradze, Lizbonie i Bratysławie zdobywał doświadczenia naukowe podczas czterech tygodniowych pobytów badawczych.

Od 2010 roku dr Bednarz prowadzi zajęcia dydaktyczne, w tym wykłady z zakresu technologii chemicznej w odniesieniu do biopolimerów i ochrony środowiska. Z kolei ćwiczenia laboratoryjne z *Modelowania procesów technologicznych* w jęz. polskim i angielskim prowadzi z wykorzystaniem e-booka, który opracował w ramach udziału w międzynarodowym projekcie finansowanym przez ERASMUS+. Jego działalność dydaktyczna obejmuje także opiekę naukową nad studentami z Koła Naukowego (7), dyplomantami I i II stopnia (25 i 18). Pełnił funkcję promotora pomocniczego w pracy doktorskiej zakończonej z wyróżnieniem w 2016 roku.

Jednocześnie Habilitant brał udział w pracach komitetu organizacyjnego konferencji międzynarodowej AMPRE 2015 odbywającej się w Krakowie. W ramach współpracy z przemysłem opracował receptury preparatów i wykonał ekspertyzy na zamówienie firm, a wymiernym efektem było zgłoszenie patentowe. Za działania popularyzatorskie można także uznać wygłoszenie referatów na konferencji *Life Science Open Space*, w których nawiązując do swoich badań uwzględnił aspekt biogospodarczy, oraz prowadzenie zajęć w ramach grantów ERASMUS w Fachhochschule Munster (2013-2014). Od 2010 roku uczestniczy w programach europejskich, tj. ERASMUS+, i programach krajowych, tj. Politechnika XXI wieku, oraz kieruje projektami takimi jak *Small Grant Programme* and *Bioinżynier chemiczny* (kierunek zamawiany). Na forum wydziałowym uczestniczy w pracach Komisji Egzaminacyjnej na I i II stopniu oraz sprawuje nadzór techniczny nad platformą e-learningową dla studiów podyplomowych *Farby, lakiery, powłoki* prowadzonych wspólnie przez Politechnikę Krakowską i ICHEMAD-PROFARB (Gliwice).

Biorąc pod uwagę wymagania w zakresie osiągnięć dydaktycznych i popularyzacji nauki oraz współpracy międzynarodowej, które są wymienione w w/w rozporządzeniu Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego w §5, większość z nich jest spełniona przez Kandydata, z wyjątkiem otrzymania nagrody/wyróżnienia (p.3), udziału w konsorcjach/sieciach badawczych (p.4), udziału w komitetach redakcyjnych i radach naukowych czasopism (p.6), członkostwa w międzynarodowych/krajowych organizacjach i towarzystwach naukowych (p.7) oraz udziału w zespołach eksperckich/konkursowych (p.13).

Wniosek końcowy

Charakterystyka działalności naukowej dr inż. Szczepana Bednarza, w tym aktywność publikacyjna i parametry bibliometryczne, potwierdzają znaczenie podjętych badań i ich wpływ na rozwój chemii polimerów, w tym hydrożeli na bazie kwasu itakonowego. Habilitant wyjaśnił szczegółowo mechanizm przebiegu polimeryzacji rodnikowej kwasu itakonowego w środowisku rozpuszczalnika głębokoeutektycznego, co wymagało opracowania metodyki badania kinetyki, a dla otrzymanych polimerów badał morfologię i zdolności oddziaływania z jonami miedzi mając na uwadze ich potencjalne zastosowania jako sorbenty. Aktywność naukowa w połączeniu z aktywnością dydaktyczną, w szczególności w zakresie kształcenia dyplomantów oraz zaangażowanie w prace organizacyjne pozwalają stwierdzić, że Habilitant posiada doświadczenie w każdym z tych obszarów.

Na podstawie oceny osiągnięcia naukowego przedstawionego w ramach postępowania habilitacyjnego wraz z wykazem dorobku naukowego i pracy dydaktyczno-organizacyjnej stwierdzam, że Kandydat spełnia większość warunków wymaganych do uzyskania stopnia naukowego doktora habilitowanego zgodnie z ustawą z dnia 14. marca 2003 roku o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. Nr 65, poz. 595, z późn. zm.) oraz Rozporządzeniem Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 1. września 2011 r. w sprawie kryteriów oceny osoby ubiegającej się o nadanie stopnia doktora habilitowanego (Dz.U. nr 196, poz. 1165). W związku z tym **wnioskuję o dopuszczenie dr inż. Szczepana Bednarza do dalszych etapów przewodu habilitacyjnego**.

Neugebauer D.