

Gliwice, 19.04.2018

Prof. dr hab. inż. Dorota Neugebauer
Politechnika Śląska
Wydział Chemiczny
ul. Strzody 9
44-100 Gliwice
e-mail: dorota.neugebauer@polsl.pl

**Ocena osiągnięcia naukowego pt.
„Synteza i charakterystyka kopolimerów blokowych o morfologii, funkcyjności
i właściwościach zdefiniowanych przez parametry strukturalne”
oraz dorobku naukowego, dydaktycznego i organizacyjnego
Pana dr inż. Andrzeja Plichty
w związku z prowadzonym postępowaniem habilitacyjnym**

Zestaw dostarczonych dokumentów zawierał wniosek Kandydata o przeprowadzenie postępowania habilitacyjnego w dziedzinie nauk chemicznych, w dyscyplinie naukowej 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 i patentu stanowiących podstawę habilitacji wraz z oświadczeniami współautorów oraz kopię dyplomu uzyskania stopnia doktora.

Pan dr inż. Andrzej Plichta jest absolwentem Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej. Po 4 latach od ukończenia studiów w 2005 roku odbyła się obrona pracy doktorskiej, której efektem było uzyskanie stopnia doktora nauk chemicznych w dyscyplinie chemia na podstawie decyzji Rady Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej. Zarówno praca magisterska, jak i doktorska, które obejmowały zagadnienia z zakresu syntezy związków wielkocząsteczkowych, zostały wykonane odpowiednio pod kierunkiem prof. Brzozowskiego i prof. Florjańczyka. W 2006 roku dr Plichta został zatrudniony w Katedrze Chemii i Technologii Polimerów na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej na stanowisku adiunkta, którego obowiązki pełni do chwili obecnej. W tym czasie odbył także długoterminowy staż naukowy w Carnegie Mellon University w Pittsburghu.

Ocena dorobku naukowego

Dr inż. Andrzej Plichta swoją pracę naukową rozpoczął od procesu polikondensacji międzyfazowej, po czym swoje zainteresowania skupił na polimeryzacji monomerów heterocyklicznych, co w obydwu przypadkach prowadziło do otrzymania poliesterów. Badania prowadzone w okresie działalności naukowej po doktoracie obejmują głównie zagadnienia polimerów biodegradowalnych i kopolimerów blokowych, ich syntezę z wykorzystaniem kontrolowanych metod polimeryzacji oraz charakterystykę strukturalną i morfologiczną mając na uwadze możliwości przetwórcze i potencjalne zastosowania w farmacji.

Na dorobek naukowy Kandydata składa się 31 artykułów w czasopismach z bazy JCR oraz 3 artykuły w czasopismach krajowych spoza bazy, w tym o charakterze materiałów konferencyjnych. Zgodnie z danymi bibliograficznymi podanymi w załączonej dokumentacji łączna wartość współczynnika wpływu wynosi 82,719 (przed doktoratem 2 publikacje IF = 2,828), a liczba cytowań 312 (bez autocytowań 287), co generuje *h*-indeks równy 9. Według bazy *Web of Science* na dzień 10.04.2018 *h*-indeks wzrósł do 10 (ilość cytowań 323).

Po doktoracie Habilitant opublikował 29 artykułów w czasopismach z listy filadelfijskiej, przy czym w 9 jest pierwszym autorem oraz autorem do korespondencji. Można odczuwać pewien niedosyt z powodu braku monoautorskiej pracy przeglądowej. Cykl prac naukowych stanowiących podstawę do wszczęcia postępowania habilitacyjnego obejmuje 2 artykuły opublikowane w *Macromolecules* (IF > 4,5), a dla pozostałych z bazy Elsevier i Wiley IF mieści się w zakresie 3 ÷ 4 (4 artykuły) i 2 ÷ 3 (3 artykuły), co daje sumaryczny IF cyklu równy 31,255 (średnio 3,5). Kandydat oszacował swój udział na 50-85% (średnio 67%), chociaż 50-60% udziału w publikacjach [H3-H5] wskazuje na największy udział Kandydata, który nie jest pierwszym autorem (2-4) w pracach wieloautorskich (5-9). Osiągnięcia Habilitanta w zakresie wynalazków są imponujące (9 patentów polskich, 1 zgłoszenie, 2 know-how) i przypadają na okres po doktoracie ze szczególnie zintensyfikowaną aktywnością w roku 2017, a średnio 1 patent przypada na rok. Jeden z nich opisujący sposób wytwarzania reaktywnego modyfikatora poli(kwasu mlekowego) wchodzi w skład osiągnięcia naukowego. Dorobek konferencyjny obejmuje 94 prezentacje konferencyjne, w tym przed doktoratem 6, czynne uczestnictwo 19 i prezentacje ustne 23, z czego 4 były referowane przez Kandydata (1 referat na zaproszenie).

Ocena osiągnięcia naukowego

Autorski przewodnik, na który składa się 9 artykułów i 1 patent, opisuje badania kopolimerów blokowych, w których zróżnicowanie segmentów pod względem struktury chemicznej, ich proporcji i/lub dyspersyjności, może przyczyniać się do występowania zjawiska separacji fazowej i tworzenia superstruktur nadcząsteczkowych. Generalnie, zestawienie dwu lub kilku segmentów w jednej makrocząsteczce ma na celu uzyskanie optymalnych właściwości fizykochemicznych pożądanych dla określonych zastosowań, co może być nieosiągalne w przypadku homopolimerów. Kopolimery blokowe mogą być otrzymywane z polimerów telechelicznych, gdzie wykorzystuje się reaktywne grupy funkcyjne lub w sposób sekwencyjny poprzez otrzymanie pierwszego segmentu polimeru, który może być bezpośrednio wykorzystany w przypadku łańcucha „żyjącego” lub poddany modyfikacji w celu wprowadzenia odpowiednich grup inicjujących w przypadku stosowania innego mechanizmu w polimeryzacji drugiej porcji monomeru. Kandydat zastosował różne strategie, aby przygotować kopolimery winylowe charakteryzujące się niesymetryczną dyspersyjnością oraz kopoliestry i kopolimery estrowo-winylowe, w których segmenty polimerów kondensacyjnych zestawiono z segmentami polimerów łańcuchowych. W syntezie kopolimerów Habilitant wykorzystał swoje wcześniejsze doświadczenia w zakresie polikondensacji i polimeryzacji z otwarciem pierścienia (ROP) oraz metody kontrolowanej polimeryzacji rodnikowej, z którymi gruntownie zapoznał się będąc na stażu podoktorskim.

Grupa blokowych kopolimerów winylowych AB obejmowała polistyren i poli(akrylan metylu) połączonych w obydwu możliwych sekwencjach [H1-H3]. Otrzymano je za pomocą kontrolowanej polimeryzacji rodnikowej ATRP i jej zmodyfikowanych wersji, w których stosuje się aktywator regenerowany, tj. ARGET ATRP i ICAR ATRP. Pierwsza strategia polegała na użyciu katalizatora miedziowego w stężeniu znacznie mniejszym (segment polidispersyjny) niż w warunkach kontrolowanego ARGET ATRP, które zastosowano w kolejnym etapie polimeryzacji (segment monodispersyjny). W drugiej strategii także operowano różnym stężeniem katalizatora, przy czym segment polidispersyjny zsyntezowano za pomocą ICAR ATRP wobec katalizatora rutenowego, zaś segment monodispersyjny stosując ATRP katalizowane halogenkami miedzi. Analiza morfologiczna potwierdziła tworzenie się niesymetrycznej struktury lamelarnej ze względu na większą dyspersyjność segmentu poliakrylowego, a w przypadku blend kopolimeru z homopolimerem ze wzrostem zawartości tych ostatnich wzrastała asymetryczność lameli, przy czym po wymieszaniu z PS w zakresie 10-18% zaobserwowano obszar dwufazowy z mikrodomenami gyroidalnymi.

W przypadku blokowych kopoliestrów ABA [H4-H6], otrzymane w wyniku polikondensacji makrodiole (homopoliestry i kopoliestry alifatyczne lub kopoliestry alifatyczno-aromatyczne) użyto jako makroinicjatory w polimeryzacji insercyjno-koordynacyjnej z otwarciem pierścienia (ROP) laktydu (LA) katalizowanej 2-etyloheksanianem cyny(II) i prowadzonej w stopie w $\sim 200^{\circ}\text{C}$. Użycie katalizatorów na bazie innych metali (Fe, Zn, Zr, Li, Mg, Ca) okazało się mało efektywne lub ich selektywność była zbliżona do standardowego katalizatora. Zarówno morfologia kopoliestrów blokowych, jak i rodzaj degradacji, decydowały o szybkości rozpadu łańcuchów, o czym świadczyła mniejsza trwałość kondensacyjnego segmentu poli(adypinianu 1,4-butylenu) (PBA) w procesie enzymatycznym, zaś polilaktyd wykazywał mniejszą stabilność termiczną. Zgodnie z oczekiwaniami jednorodność morfologiczną zaobserwowano dla kopoliestrów alifatycznych wykazujących bardzo dobrą mieszalność, a alifatyczny segment kondensacyjny zachowywał się jak plastyfikator amorficznej fazy PLA, zaś mieszane struktury alifatyczno-aromatyczne ulegały segregacji fazowej, a segment z pierścieniami aromatycznymi poprawiał udarność i stabilność termiczną PLA. Badania prowadzone w skali laboratoryjnej (reaktor szklany 250 ml) były kontynuowane na instalacjach modelowych (reaktory stalowe 2 i 10 litrów), w których polimeryzacja przebiegała z większą kontrolą ciężarów cząsteczkowych polimerów. Na uwagę zasługuje fakt, że Habilitant uczestniczył w pracach projektowych instalacji. Szczególnie interesującą taktyką otrzymywania kopolimerów blokowych jest wykorzystanie makrodiole kondensacyjnych w degradacji chemicznej PLA. Wstępne eksperymenty wykonano w stopie lub roztworze w odpowiednio wysokiej temperaturze z udziałem niskocząsteczkowych dioli, dipentaerytrytolu, diamin i dikwasu karboksylowego, które potwierdziły rozpad PLA na krótsze łańcuchy zakończone grupami hydroksylowymi lub karboksylowymi wykazującymi zdolność do dalszych reakcji.

Trzecia grupa kopolimerów to struktury mieszane, poliesterowo-polimetakrylowe, które stanowią najbardziej zróżnicowaną grupę ze względu na topologię, skład i funkcjonalność, tj. obecność grup reaktywnych umożliwiających przyłączanie lub obecność jednostek biologicznie aktywnych zdolnych do oderwania. W przypadku kopolimerów reaktywnych, poliester kondensacyjny, w którym końcowe grupy OH zmodyfikowano do bromoestrowych inicjujących ATRP, użyto jako dwufunkcyjny makroinicjator

w kopolimeryzacji metakrylanu glicydyłu [H7-H8 pat]. Po czym kopolimer ABA zastosowano jako modyfikator PLA poprzez reakcję grupy karboksylowej z pierścieniem epoksydowym, tworząc szczeplenia w segmentach zewnętrznych kopolimeru blokowego, a zarazem poprawiając elastyczność i uduchność PLA. Najlepszy efekt zaobserwowano w przypadku użycia kopolimeru ze środkowym segmentem kondensacyjnym PBA uzyskując wydłużenie przy zerwaniu >300%. Z kolei kopolimery blokowe AB o topologii liniowej i gwiazdzistej (3-, 4- i 6-ramienne) zawierające segment(y) z przyłączonymi cząsteczkami kamptotecyny można sklasyfikować jako koniugaty polimer-lek [H9-H10]. Ich synteza wymagała trzech etapów, tj. ROP laktydu z udziałem inicjatora o odpowiedniej liczbie grup OH decydujących o liczbie ramion gwiazdy, transformacja grup końcowych, ATRP metakrylanu kamptotecyny poprzez wymianę halogenu (inicjator bromkowy i katalizator chlorkowy). Dzięki użyciu komonomera, tj. metakrylanu monometylowego eteru oligo(glikolu etylenowego), polimery zyskały właściwości hydrofilowe i plastyfikujące poprawiając mobilność segmentów PLA, a jednocześnie miały obniżoną stabilność termiczną, zaś mikrostruktura segmentu PLA określała zdolność do krystalizacji i separacji fazowej (izotaktyczne vs ataktyczne). Efektywność uwalniania leku z koniugatów badano w procesie *in vitro*, przy czym r-ry polimerowe wylewano przygotowując folie lub naniesiono na handlowo dostępne kształtki z PLA. Szybkość uwalniania leku wzrastała z zawartością frakcji PLA w matrycy kopolimeru, natomiast obecność jednostek hydrofilowych w segmencie polimetakrylowym powodowała odwrotny efekt.

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. opracowanie metody syntezy liniowych kopolimerów blokowych o niesymetrycznej dyspersyjności przy użyciu kontrolowanej polimeryzacji rodnikowej,
2. projektowanie kopolimerów blokowych z udziałem polimerów kondensacyjnych w polimeryzacji łańcuchowej,
3. opracowanie metody syntezy kopolimerów blokowych w oparciu o degradację chemiczną PLA za pomocą makrodioli jako opcja recyklingu odpadów,
4. badania morfologii kopolimerów blokowych wykazujące wpływ składu, mikrostruktury, niesymetrycznej dyspersyjności, topologii na mieszalność segmentów, w tym otrzymanie pierwszych niesymetrycznych struktur lamelarnych,
5. przygotowanie koniugatów polimer-lek o zróżnicowanych profilach uwalniania leku ze względu na parametry strukturalne, w tym topologię (liniowa vs gwiazdzista), i morfologię.

Cykl badań, przedstawiony przez dr inż. Andrzeja Plichtę, łączy prace z zakresu syntezy polimerów i ich podstawowej charakterystyki, którą uzupełniono analizami termicznymi i mechanicznymi oraz badaniami morfologii. Z kolei badania *in vitro* uwalniania kamptotecyny i związane z tym procesem obliczenia kinetyczne w oparciu o modele matematyczne zostały wykonane we współpracy z Warszawskim Uniwersytetem Medycznym (Wydział Farmaceutyczny z Oddziałem Medycyny Laboratoryjnej). Odnośnie planów badawczych, Kandydat zamierza kontynuować podjęte prace w zakresie modyfikacji

poliesterów w warunkach przetwórstwa oraz zastosować strategię „click” do syntezy koniugatów i przeprowadzić ich badania morfologiczne, a obecnie realizuje projekt, w ramach którego zajmuje się polimerami blokowymi z grupami uretanowymi.

W odniesieniu się do rozporządzenia Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dn. 1.09.2011, w mojej opinii spełnione są wszystkie kryteria oceny w zakresie osiągnięć naukowo-badawczych habilitanta wymienione w §3 & §4.

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 projektów badawczych i ich raportów końcowych (9) oraz manuskryptów publikacji (8). Od roku 1999 uczestniczył w pracach 11 projektów badawczych, w których pełnił funkcję głównego wykonawcy (4) lub kierownika projektu (1). Na uwagę zasługuje także udział w projekcie badawczo-rozwojowym realizowanym w ramach programu NCBR we współpracy z przemysłem (Synthos S.A.), gdzie jest odpowiedzialny za 2 zadania.

W latach 2007-2009 odbył staż podoktorski w *Carnegie Mellon University* (Pittsburgh, 21 m-cy) pracując w zespole badawczym prof. Matyjaszewskiego, który stworzył jeden z wiodących na świecie ośrodków ATRP. W ramach naukowych wyjazdów zagranicznych Habilitant uczestniczył wcześniej w 3-miesięcznej wymianie studenckiej SOCRATES (Uniwersytet w Edynburgu, 1999). Z kolei podczas 4-dniowego pobytu w Newnham College prowadził wykłady w ramach Cambridge Summer School 2012.

Od 2006 roku Habilitant prowadzi zajęcia dydaktyczne, w tym obecnie wykłady z Biotechnologii materiałów polimerowych, Podstaw przetwórstwa i modyfikacji tworzyw sztucznych oraz Aplikacji i przetwórstwa materiałów polimerowych, na kierunkach Technologia Chemiczna i Biotechnologia. Organizuje wyjazdy studentów II stopnia na Targi PLASTPOL i do zakładów przemysłowych. Jego działalność dydaktyczna obejmuje także opiekę naukową nad dyplomantami I i II st. (13 i 16), doktorantami w charakterze promotora pomocniczego (2).

Dwukrotnie przewodniczył pracom komitetu organizacyjnego konferencji odbywających się w Warszawie. Wykonał ekspertyzę na zamówienie firmy, opracował wdrożenie przemysłowe oraz był odpowiedzialny za zrealizowanie 2 projektów w ramach umowy z przedsiębiorstwami. Od 2008 roku uczestniczy w pracach konsorcjów (5) utworzonych na potrzeby realizacji projektu badawczego z udziałem różnych jednostek badawczych i przedsiębiorstw. Był także członkiem międzynarodowego towarzystwa naukowego (ACS). Na forum uczelnianym i wydziałowym uczestniczył/-ł w pracach Komisji Dydaktycznej oraz różnych Komisji Dziekańskich, jest koordynatorem ewakuacji oraz przedstawicielem pracowników niebędących nauczycielami akademickimi na Radzie Wydziału. Działalność dydaktyczno-naukowa dr Plichty została wyróżniona dyplomem przez rodzimą uczelnię oraz Medalem KEN.

Biorąc pod uwagę wymagania w/w rozporządzenia Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego, jakie Kandydat powinien spełniać w zakresie osiągnięć dydaktycznych

i popularyzacji nauki oraz współpracy międzynarodowej omawianych w tym rozdziale, można zarzucić jedynie brak udziału w komitetach redakcyjnych i radach naukowych czasopism (§5 p.6).

3. Wniosek końcowy

Charakterystyka działalności naukowej dr inż. Andrzeja Plichty, w tym aktywność publikacyjna w renomowanych czasopismach i parametry bibliometryczne oraz współautorstwo w patentach, potwierdza, że Jego badania mają znaczący wpływ na rozwój chemii polimerów, a w szczególności kopolimerów blokowych. W ramach badań Habilitant opracował nowe strategie syntezy, a dla otrzymanych polimerów badał morfologię i degradację mając na uwadze ich właściwości przetwórcze lub potencjalne zastosowania biomedyczne. Dodatkowo aktywność dydaktyczna m.in. w zakresie kształcenia dyplomantów i doktorantów oraz zaangażowanie w pracach organizacyjnych Wydziału pozwalają stwierdzić, że Habilitant wykazuje dojrzałość naukową w prowadzeniu prac badawczych na każdym ich etapie.

Na podstawie oceny osiągnięcia naukowego przedstawionego w ramach postępowania habilitacyjnego wraz z wykazem całego dorobku naukowego i pracy dydaktyczno-organizacyjnej stwierdzam, że spełnione są warunki wymagane od kandydatów 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 **wniosuję o dopuszczenie dr inż. Andrzeja Plichtę do dalszych etapów przewodu habilitacyjnego.**

Neugebauer D.