

Prof. dr hab. Krzysztof Szczubiałka  
Uniwersytet Jagielloński  
Wydział Chemii  
Zakład Chemii Fizycznej i Elektrochemii  
Gronostajowa 2  
30-387 Kraków  
E-mail: [szczubia@chemia.uj.edu.pl](mailto:szczubia@chemia.uj.edu.pl)  
Tel. 12 686 2535  
Tel. kom. 510 006 950

**Recenzja dorobku naukowego i rozprawy habilitacyjnej  
Pana Dr inż. Sławomira Kadłubowskiego  
pt. „Nano- i makroskopowe hydrożele polimerowe: indukowana radiacyjnie  
synteza, właściwości, potencjalne zastosowania”**

Przedmiotem niniejszej recenzji jest dorobek naukowy, dydaktyczny i organizacyjny Pana Dr inż. Sławomira Kadłubowskiego, adiunkta na Wydziale Chemii Politechniki Łódzkiej w związku z prowadzonym na Jego wniosek postępowaniem habilitacyjnym wszczętym 27 czerwca 2017 w dziedzinie nauk chemicznych, w dyscyplinie technologia chemiczna, prowadzonym przez Wydział Chemii Politechniki Warszawskiej.

Recenzja została sporządzona na podstawie:

- pisma Centralnej Komisji ds. Stopni i Tytułów nr BCK-V-L-7369/17 z dnia 5 października 2017 do Dziekana Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej, zawiadamiającego o powołaniu mnie na recenzenta Komisji habilitacyjnej mającej na celu przeprowadzenie wyżej wymienionego postępowania habilitacyjnego
- pisma Dziekana Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej z dnia 30 października 2017 zawiadamiającego mnie o powołaniu przez Centralną Komisję ds. Stopni i Tytułów na recenzenta w wyżej wymienionym postępowaniu habilitacyjnym

- dokumentacji habilitacyjnej Pana Dr inż. Sławomira Kadłubowskiego, składającej się z wniosku o przeprowadzenie postępowania habilitacyjnego i stosownych załączników

### **Informacje ogólne o Habilitancie**

Pan Dr inż. Sławomir Kadłubowski w 1994 rozpoczął studia magisterskie, które ukończył w 1999 obroną pracy magisterskiej pt. „Radiacyjna synteza nanożeli z poli(kwasu akrylowego), wykonaną pod kierunkiem Pana Prof. dr hab. Janusza Rosiaka na Wydziale Chemicznym Politechniki Łódzkiej. Pracę doktorską pt. „Radiacyjna synteza nanożeli polimerowych” Kandydat wykonał również pod kierownictwem Pana Prof. dr hab. Janusza Rosiaka na tymże Wydziale i obronił w 2004. Od 2004 pracuje jako adiunkt na Wydziale Chemicznym Politechniki Łódzkiej. W tym okresie rozwoju naukowego Habilitanta na uwagę zasługuje indywidualny tok Jego studiów magisterskich, prowadzenie prac, będących podstawą patentu „Sposób wytwarzania nanożeli polimerowych”, którego Habilitant jest współautorem oraz obroniona przez Niego z wyróżnieniem praca doktorska.

### **Omówienie działalności naukowej Habilitanta**

Zainteresowania badawcze Habilitanta koncentrują się wokół indukowanej promieniowaniem jonizującym syntezy hydrożeli polimerowych, charakteryzacji fizykochemicznej otrzymanych w ten sposób materiałów i prób praktycznego ich zastosowania. Należy tu podkreślić, że tematyka badawcza związana z reakcjami inicjowanymi przez promieniowanie jonizujące w układach polimerowych realizowana jest przez stosunkowo niewielką liczbę grup badawczych zajmujących się chemią polimerów.

Badania Habilitanta nad hydrożelami polimerowymi, opisane w cyklu 14 publikacji naukowych są wielokierunkowe. W szczególności prowadził on badania nad wpływem warunków polimeryzacji na względny udział sieciowania wewnątrz- i międzycząsteczkowego (publikacja H1). Stosując odpowiednie warunki prowadzenia reakcji (stężenie polimeru, natężenie promieniowania) Habilitant przeprowadził syntezę nanożeli polimerowych, w tym otrzymanych z polimerów wrażliwych na bodźce, np. poli(eteru winylo-metylowego) (PVME). Wyznaczając zależność promienia bezwładności od średniej wagowej masy cząsteczkowej potwierdził, że uzyskane nanożele posiadają sferyczną strukturę.

Habilitant prowadził również badania nad kompleksami tworzonymi przez poli(kwas akrylowy) (PAA) i poli(N-winylo-2-pirolidon) (PVP), mogącymi służyć jako modele układów biologicznych (DNA, białka) (publikacje oryginalne H2, H3, H10, H11 oraz publikacja przeglądowa H9). Otrzymane przez Niego kompleksy utworzone przez PAA o małej masie cząsteczkowej posiadały luźną sferyczną strukturę o jednorodnej gęstości, natomiast te utworzone przez PAA o dużej masie cząsteczkowej posiadały strukturę rdzeń-otoczka i wykazywały mniejszą tendencję do agregacji. Habilitant wyznaczył stechiometrię i optymalne warunki pH powstawania tego typu kompleksów. Wykazał też, że kompleksy PAA-PVP ulegały sieciowaniu, któremu towarzyszył spadek lepkości i promienia bezwładności kompleksów oraz wzrost ich gęstości. Określenie sieciowania kompleksów jako ich „stabilizacja” jest jednak moim zdaniem nieco mylące – po usieciowaniu powstały układ nie jest już przecież kompleksem, więc trudno tu mówić o jego stabilizacji.

Niewątpliwie znacznym osiągnięciem Habilitanta są badania nad dwuetapową metodą syntezy nanożeli PVP (publikacja H4). Metoda ta pozwala na uzyskiwanie nano- i mikrożeli o kontrolowanej masie cząsteczkowej i rozmiarach. Polega ona na wstępnym napromienieniu stężonego odtlenionego roztworu polimeru promieniowaniem o umiarkowanym natężeniu. Warunki takie faworyzują sieciowanie międzycząsteczkowe, któremu towarzyszy wzrost masy cząsteczkowej i rozmiarów powstałych obiektów. W drugim etapie roztwór po rozcieńczeniu poddawany jest działaniu wiązki o wysokiej szybkości dawkowania, czemu towarzyszy sieciowanie wewnątrzcząsteczkowe i spadek rozmiarów kłębków.

Habilitant wykazał, że oprócz prowadzenia eksperymentalnych prac w laboratorium chemicznym potrafi sprawnie posługiwać się symulacjami komputerowymi jako narzędziem badania nanożeli. W publikacji H5 zastosował metodę Monte Carlo do badań nad kinetyką powstawania nanożelu w wyniku wewnątrzcząsteczkowej rekombinacji rodników generowanych na łańcuchach polimerów liniowych. Wykazał za jej pomocą, że najważniejszym czynnikiem decydującym o szybkości rekombinacji rodników jest średnia liczba segmentów pomiędzy rodnikami. Rekombinacja pojedynczej pary rodników znajdujących się w stałej odległości zachodzi zgodnie z kinetyką pierwszego rzędu, która staje się bardziej skomplikowana w przypadku, gdy wzdłuż łańcucha generowana jest większa ich liczba. Otrzymane przez Habilitanta wyniki symulacji okazały się być zgodne z danymi eksperymentalnymi dotyczącymi PEO.

Szczególnie ciekawe z punktu widzenia recenzenta są badania Habilitanta nad otrzymywaniem usieciowanych promieniowaniem jonizującym nanocząstek albuminy surowicy wołowej (BSA) i papainy oraz dwuskładnikowych nanocząstek złożonych z lizozymu i BSA (publikacje H6 – H8). Badania te wykonywał we współpracy z naukowcami z Argentyny i Brazylii. Usieciowane nanocząstki BSA, otrzymane w dwuetapowym procesie agregacja-sieciowanie, Habilitant zbadał pod kątem możliwości wykorzystania jako nośników leku. Ich zdolność do wiązania i uwalniania leku Habilitant przetestował stosując barwnik merocyjaninę 540 jako modelowy lek. Otrzymane nanocząstki BSA wykazywały jednak niewielkie zmiany w profilu uwalniania merocyjaniny 540 w stosunku do nieusieciowanej BSA, co wskazuje na brak możliwości kontroli procesu uwalniania poprzez sieciowanie BSA, ale jednocześnie świadczy o zachowaniu naturalnej konformacji BSA. Interesującym wynikiem było wykazanie, że lizozym w dwuskładnikowych usieciowanych nanocząstkach lizozym-BSA nie traci swojej enzymatycznej aktywności. Podobną retencję aktywności enzymatycznej wykazywała papaina sieciowana w atmosferze beztlenowej. Jak jednak wykazały badania Habilitanta nad hydrożelami zawierającymi oksydazę glukozową (publikacje H10 i H11) zastosowanie promieniowania jonizującego do sieciowania układu zawierającego enzym nie daje pewności zachowania jego aktywności. Badania Habilitanta nad usieciowanymi nanocząstkami białek wykazały możliwość otrzymywania sterylnych nanocząstek białka o kontrolowanym rozmiarze bez użycia często toksycznych czynników sieciujących. Istotnym wnioskiem było również wykazanie, że reakcja sieciowania polega głównie na powstawaniu mostków bityrozylowych, natomiast powstawanie mostków disiarczkowych nie ma w niej istotnego udziału.

Kompleksy PAA-PVP Habilitant wykorzystał również do otrzymywania makroskopowych hydrożeli reagujących na zmiany pH o kontrolowanym stopniu usieciowania, a przez to również zdolności do pęcznienia (publikacje H10 i H11). Do ich syntezy Habilitant zastosował zarówno promieniowanie UV-Vis jak i promieniowanie jonizujące.

W tym pierwszym przypadku (publikacja H11) Habilitant jako pierwszy wykazał, we współpracy z naukowcami z MIT, że możliwe jest uzyskanie hydrożeli PAA-PVP bez zastosowania środka sieciującego, natomiast w obecności nadtlenu wodoru jako generatora rodników hydroksylowych. Synteza polegała na naświetlaniu roztworu polimerów promieniowaniem z zakresu 200-800 nm emitowanym przez lampę rtęciową lub, przy odpowiednio dłuższych czasach naświetlania, z zakresu 300-800 nm. Mechanizm sieciowania był w tym przypadku identyczny jak w przypadku metody wykorzystującej promieniowanie jonizujące powodujące rozpad cząsteczek wody na rodniki hydroksylowe.

W drugim przypadku (publikacja H10) Kandydat przeprowadził dokładną charakteryzację zależności pomiędzy względną ilością obu polimerów, dawką zastosowanego promieniowania, pH mieszaniny reakcyjnej i stopniem spęcznienia otrzymanego hydrożelu. Habilitant wykorzystał wrażliwość uzyskanych hydrożeli na pH (objawiającej się skokowym wzrostem równowagowego stopnia spęcznienia wraz ze wzrostem pH) do próby konstrukcji detektora glukozy. W tym celu na dwa różne sposoby wprowadził do żelu PAA-PVP oksydazę glukozową (GO), enzym katalizujący utlenianie glukozy do kwasu glukonowego. Ponieważ procesowi temu towarzyszy spadek pH, pojawienie się glukozy w układzie sygnalizowane było zmętnieniem i wykurczeniem hydrożelu. Badania te mają niewątpliwie dużą wartość poznawczą, choć praktyczne zastosowanie ich wyników do wykrywania glukozy jest raczej dyskusyjne na obecnym etapie ze względu na długi czas reakcji układu na pojawienie się glukozy i trudny do oszacowania zakres bezwzględnych stężeń glukozy, na który reaguje hydrożel, z pewnością jednak możliwa jest dalsza optymalizacja tego układu pod kątem aplikacyjnym.

Wyróżniającą się grupę układów badanych przez Habilitanta stanowią hydrożele polimerowe wrażliwe na bodźce, tj. pH (PAA-PVP, publikacje H10 i H11) oraz temperaturę takie jak PVME (publikacja H1) Pluronic F127<sup>®</sup> (publikacja H12) oraz poli(metakrylan 2-(2-metoksyetoksy)etylu) (PMEO<sub>2</sub>MA, publikacje H13 i H14). W tym ostatnim przypadku otrzymał interesujące makroskopowe żele wykazujące gradient gęstości usieciowania.

Należy podkreślić, że Habilitant jest współautorem 5 patentów i technologii leczenia trudno gojących się ran i stopy cukrzycowej. Jego badania mają zatem silnie aplikacyjny aspekt, co jest szczególnie istotne wobec silnego nacisku, jako obecnie kładzie się na współpracę uczelni z przemysłem.

Podsumowując omówienie działalności naukowej Habilitanta stwierdzam, że wniósł on znaczny i twórczy wkład w rozwój metod syntetycznych dotyczących nano- i mikrożeli oraz żeli makroskopowych, otrzymał szereg nowych materiałów o bardzo ciekawych właściwościach i przeprowadził ich dokładną charakteryzację fizykochemiczną. Habilitant z wyraźną swobodą posługuje się wieloma technikami badawczymi stosowanymi w badaniach układów polimerowych.

### **Dorobek publikacyjny**

Habilitant jest autorem lub współautorem 41 oryginalnych publikacji naukowych, z których 32 powstało po uzyskaniu przez Niego stopnia doktora. Ich sumaryczny współczynnik oddziaływania (IF) wynosi prawie 71. Publikacje habilitacyjne stanowi cykl 14 artykułów o łącznym IF równym prawie 34, w 6 spośród nich Habilitant jest pierwszym autorem. Średni IF

publikacji habilitacyjnych wynosi zatem ponad 3, co jest bardzo dobrym wynikiem, zważywszy na fakt, że duża ich część opublikowana została w czasopiśmie z dziedziny chemii radiacyjnej, które ze względu na wysoce specjalistyczną tematykę, rozwijaną przez wąską grupę badaczy, mają niewielką liczbę cytowań. Jak wynika z opisu wkładu Habilitanta do poszczególnych publikacji jest on zawsze co najmniej znaczny, choć moim zdaniem niepotrzebnie podjął próbę liczbowego oszacowania swojego udziału w każdej publikacji, udziału, który z natury jest bardzo subiektywny i niewymierny.

### **Współpraca krajowa i międzynarodowa**

Istotnym elementem działalności każdego pracownika naukowego jest zdolność do inicjowania i prowadzenia współpracy naukowej owocującej jego szybkim rozwojem naukowym. Również w tym zakresie Habilitant spełnia wszelkie oczekiwania. Jeszcze w trakcie realizacji pracy doktorskiej odbył staż na wydziale chemii uniwersytetu Università Degli Studi dell'Aquila w L'Aquila, Włochy, a po uzyskaniu stopnia naukowego doktora odbył staż w Massachusetts Institute of Technology (MIT), USA. Współpraca z tym renomowanym ośrodkiem zaowocowała 2 publikacjami habilitacyjnymi. Habilitant współpracuje również z ośrodkami zajmującymi się radiacyjną chemią polimerów (Université de Reims Champagne Ardenne (URCA), Reims, Francja), nanożelami polimerowymi (Università Degli Studi Palermo, Palermo, Włochy) oraz nanocząstkami otrzymywanymi z polimerów naturalnych (Universidad Nacional de Quilmes, Buenos Aires, Argentyna i Nuclear and Energy Research Institute, São Paulo, Brazylia).

Na gruncie krajowym z powodzeniem współpracuje z grupą prof. Jacka Ulańskiego, z Wydziału Chemicznego Politechniki Łódzkiej, wybitnego specjalisty w zakresie fizyki polimerów. Współpraca ta zaowocowała 6 publikacjami wchodzącymi w zakres tematyki pracy habilitacyjnej. Współpracuje też z dr hab. inż. Markiem Kozickim z Wydziału Technologii Materiałowych i Wzornictwa Tekstyliów Politechniki Łódzkiej

### **Osiągnięcia dydaktyczne**

Habilitant był koordynatorem programu Erasmus w zakresie współpracy pomiędzy Università degli Studi dell'Aquila oraz Politechniką Łódzką. Prowadzi szereg kursów dla studentów Wydziału Chemicznego na studiach I i II stopnia. Habilitant był promotorem 14 prac, w tym 10 prac inżynierskich i 4 prac magisterskich oraz opiekunem 21 prac, w tym 2 prac inżynierskich, 14 prac magisterskich i 5 prac doktorskich. Jest to pokaźny dorobek, wskazujący na dużą aktywność dydaktyczną Habilitanta.

### **Inne osiągnięcia**

Habilitant był członkiem kilku komitetów organizacyjnych konferencji międzynarodowych i krajowych. Otrzymał szereg nagród międzynarodowych i krajowych, zarówno indywidualnych jak i zespołowych, w tym nagrody zespołowe Rektora Politechniki Łódzkiej, nagroda zespołowa Prezydenta Łodzi oraz nagrody Polskiego Towarzystwa Badań Radiacyjnych i International Irradiation Association. Otrzymał też nagrodę Rektora Politechniki Łódzkiej za osiągnięcia dydaktyczne.

## **Wniosek końcowy**

Przedłożona mi do oceny rozprawa habilitacyjna Pana Dr inż. Sławomira Kadłubowskiego jednoznacznie wskazuje, że Habilitant posiada znaczny dorobek naukowy dydaktyczny i organizacyjny. Habilitant wniósł swój oryginalny wkład w rozwój radiacyjnej chemii polimerów, nano- i makrożeli polimerowych w szczególności. Stwierdzam więc, że Pan Dr inż. Sławomir Kadłubowski spełnia wszelkie wymagania merytoryczne i formalne stawiane w Ustawie z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki i **wniosuję do Rady Naukowej Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej o dopuszczenie Habilitanta do dalszych etapów przewodu habilitacyjnego.**



Krzysztof Szczubińska

Kraków, 8 grudnia 2017