



**AUTOREFERAT**

**Dr inż. n. tech. KINGA BOCIONG**

Uczelniane Laboratorium Badań Materiałowych  
Uniwersytetu Medycznego w Łodzi

### **1. Imię i nazwisko**

Kinga Bociong (ur. Wojtyra)

### **2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe.**

- 2005 – 2010 Politechnika Łódzka, Wydział Chemiczny,  
studia doktoranckie, zakończone z wyróżnieniem.  
Uzyskany stopień naukowy doktor inżynier z zakresu technologii chemicznej, specjalność technologia polimerów/elastomerów.  
Tytuł rozprawy doktorskiej:  
**„Mieszanki elastomerowe: sieciowanie i wybrane właściwości”**
- 2008 – 2009 Uniwersytet Łódzki, Wydział Zarządzania,  
Katedra Zarządzania Jakością, podyplomowe studium  
*Systemy Zarządzania Jakością wg Norm ISO Serii 9001:2000.*  
Uzyskane certyfikaty (LRQA):
- Managera Systemów Zarządzania Jakością ISO 9001:2001,
  - Managera Systemów Zarządzania Bezpieczeństwem i Higieną Pracy wg wymagań specyfikacji OHSAS 18001:2007,
  - Managera Systemów Zarządzania Środowiskowego ISO 14001:2004,
  - Audytora wewnętrznego QMS
- 2000 – 2005 Politechnika Łódzka, Wydział Chemiczny,  
kierunek Inżynieria Materiałowa, specjalność Materiały polimerowe.  
Uzyskany tytuł zawodowy magister inżynier.

### **3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych.**

- 2012 – obecnie Uniwersytet Medyczny w Łodzi,  
Uczelniane Laboratorium Badań Materiałowych  
Starszy specjalista ds. badań laboratoryjnych
- 2010 – 2012 Politechnika Łódzka, Wydział Chemiczny,  
Instytut Technologii Polimerów i Barwników  
Samodzielny referent techniczny
- 2005 – 2010 Politechnika Łódzka, Wydział Chemiczny,  
Instytut Technologii Polimerów i Barwników  
Doktorant

### **4. Wskazanie osiągnięcia\* wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65, poz. 595 ze zm.):**

Zgodnie z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. 2003 nr 65 poz. 595; tekst ujednolicony – obwieszczenie Marszałka Sejmu z dnia 2 grudnia 2014 r. Dz. U. 2014, poz. 1852) niniejszym przedstawiam dzieło opublikowane w całości.

Powyższe stanowi podstawę wniosku habilitacyjnego jako osiągnięcie naukowe.

a. Tytuł osiągnięcia naukowego

Rozprawa habilitacyjna pt. **„*Naprężenia skurczowe oraz wybrane właściwości mechaniczne materiałów kompozytowych modyfikowanych monomerami dimetakrylanowymi. Badania doświadczalne*”**

luty 2019, ISBN: 978-83-947058-9-3, Wydawca Uniwersytet Medyczny w Łodzi,  
recenzenci wydawniczy: dr hab. n. med. Monika Łukomska-Szymańska  
dr hab. n. tech. Grzegorz Chladek

b. Autor

Kinga Bociong

c. Omówienie celu naukowego w/w pracy i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania

Wypełnienia kompozytowe stanowią obecnie ponad 70 % wszystkich rekonstrukcji utraconych tkanek zębów. Popularność tych materiałów wynika z faktu, że światłoutwardzalne kompozyty stomatologiczne charakteryzują się łatwością aplikacji i formowania, szybkim utwardzaniem, bardzo dobrymi właściwościami użytkowymi oraz estetyką rekonstrukcji. Nie zastępują one jednak w sposób trwały odtwarzanych tkanek zęba. Średnią kliniczną trwałość wypełnień określa się na 7 lat. Ograniczony czas stosowalności kompozytów wynika przede wszystkim z wad materiału, do których zalicza się skurcz polimeryzacyjny materiału oraz naprężenia skurczowe, będące jego następstwem, prowadzące do osłabienia połączenia w obszarze adaptacji brzeżnej ubytku. Konsekwencją kliniczną naprężenia skurczowego są defekty pobrzeży, nadwrażliwość pozabiegowa, stany zapalne, utrata szczelności oraz mikroprzeciek, a w konsekwencji również próchnica wtórna. Naprężenia skurczowe komercyjnych materiałów kompozytowych wynoszą od 6 do 25 MPa. Graniczna wartość naprężeń skurczowych generowanych podczas polimeryzacji, która może uszkodzić połączenie z zębiną to 17 – 20 MPa. Dlatego podczas leczenia stomatologicznego, wypełniany kurczącym się kompozytem zęb, pozostaje w permanentnym stanie naprężenia. Dodatkowo podczas eksploatacji wypełnienie podlega procesom hydrolitycznego starzenia w jamie ustnej. Z uwagi na utratę twardych tkanek zębów, towarzyszącą wymianie wypełnień, we współczesnej stomatologii odtwórczej coraz częściej podnosi się zagadnienie minimalnie inwazyjnego, oszczędnego opracowania tkanek, które są wyjątkowo cenne - tak dla właściwości mechanicznych przyszłej odbudowy, jak i możliwości wytworzenia adhezyjnego połączenia z materiałem odtwórczym.

Dlatego aby przedłużyć okres bezpiecznej eksploatacji materiałów odtwórczych oraz poprawić jakość życia pacjentów wciąż poszukuje się nowych metod zmniejszenia naprężeń skurczowych kompozytów stomatologicznych. Stało się to również motywacją moich badań.

Próby zmniejszenia naprężeń skurczowych koncentrują się m. in. na modyfikacji składu kompozytów w wyniku wprowadzenia nowych komonomerów, napełniaczy lub inhibitorów polimeryzacji. Istotne jest zatem badanie nowych monomerów, które

wbudowane do matrycy polimerowej, mogą prowadzić do obniżenia naprężeń skurczowych materiału. Interesującym rozwiązaniem wydaje się być również modyfikacja kompozytów o ustalonym składzie (komercyjnych) wybranymi monomerami. Wprowadzenie do składu wielkocząsteczkowych monomerów może przyczynić się do obniżenia naprężeń skurczowych. Trudno jest znaleźć w piśmiennictwie prace, które opisują podobne modyfikacje kompozytów komercyjnych.

Biorąc pod uwagę powyższe, głównym celem moich badań była próba zmniejszenia naprężeń skurczowych generowanych podczas naświetlania kompozytów komercyjnych.

Dla realizacji tego celu zaplanowano badania szczegółowe, skoncentrowane na:

1. Wybraniu odpowiednich monomerów, których zastosowanie w modyfikacji kompozytu eksperymentalnego lub komercyjnego prowadziło do zmniejszenia naprężeń skurczowych.
2. Określeniu optymalnej ilości zastosowanego monomeru do modyfikacji wybranego materiału, tak aby zmodyfikowany kompozyt charakteryzował się mniejszym naprężeniem skurczowym niż materiał wyjściowy przy zachowaniu niezmiennych właściwości mechanicznych.

W celu sprawdzenia efektywności stosowania wybranych monomerów w roli czynnika zmniejszającego naprężenia skurczowe, wprowadzono je do wytworzonego kompozytu eksperymentalnego. Optymalny skład kompozytu eksperymentalnego umożliwił analizę wpływu wybranych monomerów na możliwość sterowania (docelowego zmniejszenia) naprężeń skurczowych generowanych podczas naświetlania materiału. Aby ocena stosowalności wybranych monomerów była pełna, określono również wybrane właściwości mechaniczne materiałów zmodyfikowanych po ich utwardzeniu.

Wytworzony kompozyt eksperymentalny charakteryzował się konwencjonalną matrycą polimerową, w której stosunek monomerów bis-GMA:TEGDMA wynosił 60:40. Zastosowany napełniacz to silanizowana krzemionka (40 % wag.), a układ katalityczny i składniki dodatkowe stanowiły razem 2 % wag. Układ fotoinicjujący oparty był na kamforochinonie. Wybrane do modyfikacji monomery dimetakrylanowe: dimetakrylan 1,6-heksanodiolu (DMH), dimetakrylan diuretanu (DMD), oktame-takryloksypropylo-oktasilseskwioksan (M-POSS) oraz oktaakryloksypropylo-okta-silseskwioksanu (A-POSS) wprowadzono do własnego kompozytu eksperymentalnego, aby sprawdzić możliwość stosowania ich w matrycy polimerowej kompozytu jako dodatkowych komonomerów wbudowujących się podczas polimeryzacji w makro-cząsteczki. Po przeprowadzonych badaniach stwierdzono, że ww. monomery wprowadzone do kompozytu na ogół nie zmieniają właściwości kompozytu, a efektywność sieciowania jest wysoka (wynosi więcej niż 90 %) niezależnie od ilości wprowadzonego monomeru. Jedynie monomer A-POSS powoduje wyraźne obniżenie efektywności sieciowania oraz pogorszenie właściwości mechanicznych. Należy również nadmienić, że kompozyty własne, zawierające w swoim składzie dodatkowe monomery, charakteryzują się naprężeniem skurczowym nie przekraczającym 8 MPa (za wyjątkiem zawierających A-POSS). Jest to wynik jak najbardziej zadowalający, ponieważ komercyjne kompozyty o zmodyfikowanej matrycy polimerowej i wskazywane jako te

o niskim skurczu polimeryzacyjnym, charakteryzują się podobnymi wartościami naprężeń skurczowych generowanymi podczas ich naświetlania.

W kolejnej części pracy skupiłam się na wpływie ilości wyżej wymienionych monomerów na naprężenia skurczowe oraz właściwości mechaniczne zmodyfikowanych komercyjnych kompozytów stomatologicznych. Zarówno wybrane do modyfikacji materiały komercyjne, jak również wytworzony kompozyt własny były materiałami płynnymi charakteryzującymi się zmniejszoną zawartością napełniacza. Zdecydowałam się na materiały o takiej konsystencji ponieważ cechuje je pożądana adaptacja do ścian ubytku, często rekomendowane są jako materiały wyściełające ubytki głębokie oraz zastępujące zębinę, a więc potencjalne obniżenie właściwości mechanicznych nie spowoduje ograniczenia obszaru ich stosowalności. Dodatkowo za materiałami płynnymi przemawiał fakt relatywnie łatwej modyfikacji oraz możliwość uzyskania homogenicznego układu po wprowadzeniu nowego monomeru.

Obiektami badań były kompozyty komercyjne: GrandioSO Flow, GrandioSO Heavy Flow oraz Flow-Art, które charakteryzują się wysokimi wartościami naprężeń skurczowych (wynoszącymi odpowiednio 16, 19 oraz 14 MPa) generowanymi podczas ich naświetlania. Wybrane do modyfikacji materiały charakteryzują się również relatywnie dobrymi właściwościami mechanicznymi. Na podstawie badań wpływu rodzaju i ilości monomerów na naprężenia skurczowe oraz wybrane właściwości mechaniczne zmodyfikowanego GrandioSO Flow, wybrano optymalną ilość każdego monomeru i zastosowano ją do modyfikacji materiału GrandioSO Heavy Flow lub Flow-Art.

Do oceny właściwości mechanicznych spolimeryzowanych kompozytów przed (kontrola) i po modyfikacji wykorzystano opisane poniżej metody. Są to metody standardowo stosowane do oceny jakości kompozytów stomatologicznych, często spotykane w literaturze przedmiotu, co umożliwiło porównanie otrzymanych właściwości z dostępnymi w piśmiennictwie danymi. Twardość materiałów kompozytowych zbadano uniwersalną metodą – metodą Vickersa. Metodę pomiaru twardości wykorzystano również do oszacowania efektywności sieciowania kompozytów. Wykonano badania średnicowej wytrzymałości na rozciąganie (DTS) realizowane podczas ściskania materiału wzdłuż osi głównej, które uznaje się za właściwe dla materiałów stomatologicznych ponieważ odzwierciedla obciążenia materiału panujące w jamie ustnej w układzie działających sił zwarciovych i żujących. Określono również wytrzymałość na trójpunktowe zginanie (FS). Jest to jedyna właściwość mechaniczna uwzględniona w normie PN-EN ISO 4049:2010 – *Stomatologia - Polimerowe materiały do wypełnień, odbudowy i cementowania*. Ze względu na cel swoich badań szczególną wagę w badaniach doświadczalnych przyłożyłam do oceny naprężenia skurczowego generowanego podczas naświetlania wytworzonych kompozytów. Naprężenie skurczowe oszacowano z wykorzystaniem metody elastoptycznej przy użyciu polaryskopu kołowego. W badaniach wykorzystano płytki przygotowane z żywicy epoksydowej (o właściwościach optycznych zbliżonych do zębiny), w których nawiercono otwory imitujące ubytki. Ubytki wypełniano, na całej głębokości wybranymi materiałami kompozytowymi (przed i po modyfikacji) naświetlając je światłem diodowej lampy o mocy 1400 mW/cm<sup>2</sup> przez 20 sekund na

materiał o grubości 1 mm. Naprężenia spowodowane skurczem wypełnień obliczono w oparciu o wzory teorii sprężystości, na podstawie przekształconych wzorów Timoshenki. Sprawdzono również morfologię kompozytów przed i po modyfikacji z wykorzystaniem skaningowej mikroskopii elektronowej oraz wykonano analizę temperatury zeszklenia kompozytów za pomocą skaningowej kalorymetrii różnicowej.

Przeprowadzone badania pozwoliły na sformułowanie następujących wniosków:

1. Wprowadzenie nowych monomerów do kompozytów o ustalonym składzie jest jedną z metod modyfikacji materiału, ze szczególnym uwzględnieniem zmniejszenia naprężeń skurczowych.
2. Właściwości mechaniczne oraz naprężenia skurczowe kompozytów, zarówno eksperymentalnego, jak i zmodyfikowanego komercyjnego, zależą od rodzaju i ilości wprowadzonego monomeru.
3. Wprowadzenie jednego z monomerów: dimetakrylanu 1,6-heksanodiolu, dimetakrylanu diuretanu, oktametakryloksypropylo-oktasilseskwioksanu lub oktaakryloksypropylo-oktasilseskwioksanu do materiałów kompozytowych (GrandioSO Flow, Grandio SO Heavy Flow, Flow-Art) powoduje istotne zmniejszenie naprężenia skurczowego generowanego podczas ich naświetlania. Zastosowanie oktaakryloksypropylo-oktasilseskwioksanu jest najmniej efektywną metodą modyfikacji.
4. Przeprowadzone modyfikacje powodowały na ogół zmniejszenie twardości materiału, za wyjątkiem kompozytu eksperymentalnego z dimetakrylanem diuretanu, dimetakrylanem 1,6-heksanodiolu, GrandioSO Flow zmodyfikowanego dimetakrylanem diuretanu, Flow-Art zmodyfikowanym dimetakrylanem diuretanu, dimetakrylanem 1,6-heksanodiolu, których twardość nie zmienia się lub jest istotnie wyższa.
5. Modyfikacja w wyniku wprowadzenia nowego monomeru nie wpływa na ogół na średnicową wytrzymałość na rozciąganie. Z wyłączeniem kompozytów GrandioSO Flow oraz GrandioSO Heavy Flow zmodyfikowanych dimetakrylanem 1,6-heksanodiolu oraz oktaakryloksypropylo-oktasilseskwioksanem, których wartość DTS maleje w stosunku do materiału przed modyfikacją. Wyjątek stanowi również Flow-Art zmodyfikowany dimetakrylanem 1,6-heksanodiolu, który charakteryzuje się DTS wyższą niż przed modyfikacją.
6. Wytrzymałość na trójpunktowe zginanie kompozytu eksperymentalnego, GrandioSO Flow oraz GrandioSO Heavy Flow po modyfikacji z wykorzystaniem dimetakrylanu 1,6-heksanodiolu, dimetakrylanu diuretanu lub oktametakryloksypropylo-oktasilseskwioksanu pozostaje niezmienną. Natomiast wprowadzenie oktaakryloksypropylo-oktasilseskwioksanu do kompozytu eksperymentalnego, GrandioSO Flow, Grandio SO Heavy Flow, Flow-Art powoduje znaczące obniżenie wytrzymałości.
7. Efektywność sieciowania nie zmienia się lub nieznacznie się zwiększa po wprowadzeniu nowego monomeru do kompozytu. Wyjątek stanowi kompozyt eksperymentalny z A-POSS, którego efektywność sieciowania maleje ze wzrostem ilości monomeru w kompozycji.

Należy podkreślić, że badania własne umożliwiły znalezienie optymalnej ilości monomeru, przy której naprężenia zmniejszają się najbardziej a właściwości mechaniczne są dalej zadowalające. Wprowadzenie do materiału GrandioSo Flow dimetakrylanu 1,6-heksanodiolu prowadzi do obniżenia naprężenia skurczowego o ponad 50 % w przypadku zastosowania 0,25 % wag. monomeru. Największe obniżenie naprężeń, wynoszące 49 %, zaobserwowano dla materiału zmodyfikowanego 3 lub 5 % wag. dimetakrylanu diuretanu, przy zachowaniu pozostających na tym samym poziomie właściwości mechanicznych. Najbardziej efektywną, z punktu widzenia zmniejszenia naprężenia skurczowego generowanego podczas naświetlania GrandioSO Heavy Flow, jest modyfikacja z wykorzystaniem dimetakrylanu diuretanu (obniżenie naprężenia o 61 %) lub M-POSS (obniżenie naprężenia o 45 %). Przeprowadzona modyfikacja powoduje obniżenie twardości, ale pozostałe właściwości mechaniczne (DTS, FS) pozostają niezmienione. Zastosowanie monomeru M-POSS lub DMH stanowi efektywną metodę zmniejszenia naprężenia skurczowego materiału Flow-Art. Naprężenie obniża się o 44 % lub 33 % w zależności od zastosowanego monomeru. Tak przeprowadzona modyfikacja nie wpływa na właściwości mechaniczne.

Przeprowadzone badania modyfikacji kompozytów stomatologicznych wskazują kolejną potencjalną metodę kontroli – docelowego zmniejszenia naprężeń skurczowych generowanych podczas naświetlania materiałów wypełniających. Przedstawione badania pozwoliły na wskazanie rodzaju i ilości monomeru, którego wprowadzenie do materiału modyfikowanego umożliwi zmniejszenie naprężenia generowanego podczas naświetlania kompozytu.

Proponowana metoda pozwala pośrednio polepszyć adaptację brzeżną materiału do ścian ubytku i zabezpieczyć wytrzymałość połączenia. Można założyć, że wpłynie to również na wydłużenie czasu eksploatacji materiału, a klinicznie prowadzić może do rzadszej ingerencji stomatologa i zachowania większej ilości naturalnej tkanki zęba z upływem czasu.

## **5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych**

Ze względu na moje kierunkowe wykształcenie z zakresu technologii chemicznej, specjalność technologia polimerów/elastomerów oraz kompetencje zdobyte podczas pracy w Instytucie Technologii Polimerów i Barwników PŁ oraz Uczelnianego Laboratorium Badań Materiałowych UMED Łódź moja działalność naukowa obejmuje badania prowadzące do wydłużenia czasu eksploatacji danego materiału lub polepszenia jego właściwości, które koncentrują się zasadniczo wokół poniższych zagadnień:

- a – sieciowanie i właściwości mieszanin polimerowych o właściwościach elastycznych,
- b – metody recyklingu materiałów polimerowych,
- c – modyfikacja i właściwości polimerowych materiałów stomatologicznych.

W 2005 roku ukończyłam studia magisterskie na Wydziale Chemicznym Politechniki Łódzkiej. Badania do pracy pod tytułem „Sieciowanie uwodornionego kauczuku butadienowo–akrylonitrylowego za pomocą nadtlenu dibenzoilu” realizowałam w Instytucie Technologii Polimerów i Barwników pod kierownictwem prof. dr hab. inż. Władysława Rzymkiego. Jeszcze przed rozpoczęciem badań do pracy magisterskiej moje zainteresowania naukowe i badawcze koncentrowały się na szeroko

pojętej modyfikacji właściwości materiałów polimerowych. Faktem jest ciągle poszukiwanie materiałów o użytecznych właściwościach, które spełniałyby postawione wymagania uwzględniające docelowe zastosowanie materiału. W dobie ogromnej ilości dostępnych materiałów oraz problemów ekologicznych, atrakcyjnym rozwiązaniem zdaje się być modyfikacja materiałów już dostępnych. Podobnie jak w przypadku kompozytów stomatologicznych, niezwykle istotne wydaje się być przedłużenie czasu eksploatacji materiału, realizowane właśnie poprzez modyfikacje jego właściwości. Ingerencja w znaną strukturę materiału jest łatwiejsza, ponieważ możliwe jest wykorzystanie różnorodnych środków, począwszy od monomerów, a skończywszy na inicjatorach reakcji lub katalizatorach.

W ramach pracy magisterskiej zbadalam sieciowanie uwodornionego kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego (HNBR) za pomocą nadtlenu dibenzoilu (DBP), parametry charakteryzujące ten proces i porównalam je z poznanym już analogicznym procesem wykorzystującym nadtlenek dikumylu (DCP) jako czynnik sieciujący. Obiekt badań jest materiałem specjalnym nowej generacji (HI - Tech), o szerokim zastosowaniu. Charakteryzuje się wysoką odpornością na starzenie termoutleniające i ozonowe, podwyższoną odpornością cieplną, dobrymi właściwościami mechanicznymi, bardzo dobrą odpornością na zużycie cierne i zmęczenie, odpornością na media techniczne oraz przystępną ceną. Badania opisane w pracy magisterskiej nie znajdowały wówczas odpowiedników w literaturze przedmiotu. Przeprowadziłam systematyczne badania właściwości mechanicznych usieciowanego HNBR oraz wpływu budowy chemicznej badanego polimeru (stopnia uwodornienia łańcucha oraz zawartości grup akrylonitrylowych) na wydajność sieciowania, topologii sieci przestrzennej oraz oddziaływania z rozpuszczalnikami. Badając wpływ temperatury na proces sieciowania HNBR za pomocą DBP stwierdziłam, że parametr ten prócz zwiększenia szybkości procesu, nie ma istotnego znaczenia zarówno dla stopnia usieciowania, jak i dla właściwości mechanicznych HNBR. Na podstawie wyników przeprowadzonych badań stwierdziłam również, że efektywność sieciowania oraz gęstość sieci jest wprost proporcjonalna do stężenia substancji sieciującej. Określiłam także topologię sieci przestrzennej HNBR oraz jej wpływ na wydajność usieciowania. Uzyskane wyniki wskazały na możliwość zastosowania nadtlenu dibenzoilu jako efektywnej substancji sieciującej HNBR, ale możliwej do zastosowania w istotnie niższej temperaturze niż konwencjonalna metoda. Wyniki przeprowadzonych badań zostały opublikowane w postaci 2 artykułów w recenzowanych czasopismach (*załącznik 5, pkt IID poz. 21 i 22*), 2 artykułów opublikowanych w pełnym tekście w pracach zbiorowych (*załącznik 5, pkt IID poz. 25 i 27*) oraz przedstawione w postaci 3 wystąpień na konferencjach krajowych lub zagranicznych (*załącznik 5, pkt IIIB poz. 27-29*). Tytuły najważniejszych publikacji przedstawiam poniżej.

Kinga Wojtyra, Władysław Rzymiski, Jacek Bik: Sieciowanie uwodornionego kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego za pomocą nadtlenu benzoilu, w: R. Steller, D. Żuchowska (red.): „Modyfikacja polimerów. Stan i perspektywy w roku 2005”, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2005, str. 25-28; ISBN: 83-7085-900-3.

Kinga Wojtyra, Władysław Rzymiski: Przemiany uwodornionego kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego pod wpływem nadtlenu benzoilu, w: J. Koszkuł, E. Bociąga (red.): „Postęp w przetwórstwie materiałów polimerowych”, Częstochowskie Wydawnictwo Archidiec. Regina Poloniae, Częstochowa 2006, str. 302-311; ISBN: 83-87830-52-6.



W roku 2005 rozpoczęłam doktoranckie studia dzienne na Wydziale Chemicznym o specjalności technologia chemiczna. Pracę doktorską na temat: „Mieszanki elastomerowe: sieciowanie i wybrane właściwości” realizowałam w Instytucie Technologii Polimerów i Barwników na Wydziale Chemicznym również pod kierunkiem profesora Władysława Rzymskiego. Stopień doktora nauk technicznych w zakresie technologii chemicznej otrzymałam w roku 2010. Cele mojej pracy doktorskiej miały charakter poznawczy, metodyczny oraz aplikacyjny. Obejmowały one:

- Wytworzenie i analizę właściwości niekonwencjonalnych mieszanin uwodornionego i karboksylowanego kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego (HNBR, XNBR) oraz mieszaniny terpolimeru etylenowo-propylenowo-dienowego (EPDM) z kauczukiem chlorobutylovym (CIIR).
- Zbadanie możliwości kosieciowania kauczuku butadienowo-styrenowego (SBR) w mieszaninie z elastomerem, zawierającym w swej budowie związany chlor, w drodze alkilowania pierścieni fenylovych SBR polimerycznym poli-halogenkiem, w interelastomerowej reakcji Friedela-Craftsa, w której stopień i szybkość sieciowania można kontrolować poprzez zmianę ilości i rodzaju prekursorów kwasu Lewisa, tj. donora jonów halogenkowych i donora jonów metalu.

W wyżej wspomnianych badaniach wykorzystałam metodę reaktywnego przetwórstwa połączonego z dynamicznym sieciowaniem do wytworzenia mieszanin uwodornionego i karboksylowanego kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego oraz terpolimeru etylenowo-propylenowo-dienowego z kauczukiem chlorobutylovym, z których jeden jest zdyspergowany w matrycy drugiego i selektywnie usieciowany. Badania sieciowania oraz analiza właściwości usieciowanych mieszanin zarówno HNBR/XNBR, jak i EPDM/CIIR nie znalazły swoich odpowiedników w piśmiennictwie. Analiza uzyskanych wyników badań prowadzi do wniosku, że właściwości produktów usieciowania mikroniejednorodnych mieszanin HNBR/XNBR zależą od metody wytwarzania kompozycji (metodą reaktywnego przetwórstwa lub w sposób konwencjonalny), ilości XNBR zdyspergowanego w HNBR, czasu mieszania elastomerów, a także od rodzaju i ilości substancji sieciujących. Zarówno wzrost ilości MgO – substancji sieciującej fazę rozproszoną (XNBR), jak i wzrost ilości nadtlenu dikumylu sieciującego oba elastomery, prowadzi do zwiększenia stopnia usieciowania kompozycji. Kompozyty wytworzone metodą reaktywnego przetwórstwa charakteryzują się nieco wyższym stopniem usieciowania oraz lepszymi właściwościami mechanicznymi niż produkty usieciowania mieszanin sporządzonych konwencjonalnie. W przypadku mieszanin EPDM/CIIR produkty usieciowania mieszanin wytworzonych zarówno konwencjonalnie, jak i niekonwencjonalnie charakteryzują się właściwościami pośrednimi, usytuowanymi pomiędzy tymi, jakie charakteryzują standardowo usieciowany EPDM i CIIR.

W toku przeprowadzonych badań wykazałam możliwość wykorzystania metody reaktywnego mieszania elastomerów połączonego z dynamicznym sieciowaniem jednego ze składników układu do modyfikowania droższego kauczuku - tańszym i wytwarzanie produktów o takich samych lub zbliżonych właściwościach użytkowych jak posiada materiał wyjściowy.

Część swojej pracy poświęciłam zagadnieniu łączącemu w sobie elementy niekonwencjonalnego sieciowania elastomerów oraz modyfikacji polimerów. Dotyczy ona wymuszonych w sposób kontrolowany, interpolimerowych reakcji, które zachodzą w układach elastomer–elastomer. Zbadałam możliwość sieciowania kauczuku butadienowo-styrenowego (SBR) w mieszaninie z elastomerem, zawierającym związany chlor, w drodze alkilowania pierścieni fenylowych SBR polimerycznym poli-halogenkiem, w interelastomerowej reakcji Friedela-Craftsa. Wykorzystałam inne od dotychczas opisanych w literaturze, elastomeryczne poli-halogenki, tj. CIIR, kauczuk chloroprenowy (CR) lub chlorosulfonowany polietylen - CSM oraz inne akceptory jonów chlorkowych (ZnO, SnO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oraz metaliczny cynk). Na podstawie wyników przeprowadzonych badań stwierdziłam, że ogrzewanie mieszanin SBR/polimeryczny poli-halogenek w obecności wybranego donora jonów metalu prowadzi do interelastomerowego usieciowania kauczuków, w stopniu zależnym od składu mieszaniny SBR/polimeryczny poli-halogenek, rodzaju i zawartości polimerycznego poli-halogenku oraz ilości donora jonów metalu. Takie sieciowanie nie ogranicza stosowalności w mieszaninie napelnaczy oraz innych dodatków do kauczuków. Opracowana nowa, niekonwencjonalna metoda sieciowania mieszanin kauczuku SBR może prowadzić do jego uniepalnienia.

Badania, które prowadziłam podczas swojego doktoratu zaowocowały 5 artykułami w recenzowanych czasopismach o zasięgu krajowym oraz międzynarodowym, 7 artykułami opublikowanymi w pełnym tekście w pracach zbiorowych oraz 3 pracami opublikowanymi w pełnym tekście w materiałach konferencyjnych (*załącznik 5, pkt IIA poz. 15-17, pkt IID poz. 15, 17-20, 23, 24, 26, 28-32*). Wyniki pracy stały się przedmiotem 6 patentów (*załącznik 5, pkt IIB poz. 1-6*). Zostały również przedstawione na 7 konferencjach (*załącznik 5, pkt IIIB poz. 30-36*). Tytuły najważniejszych z nich przedstawiam poniżej.

Kinga Bociong, Władysław Rzymiski: Mieszaniny uwodornionego i karboksylovanego kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego – sieciowanie i wybrane właściwości, *Polimery* 2009, 54, nr 5, 370-376.

Władysław Rzymiski, Kinga Bociong, Magdalena Kmiotek: New elastomer materials made of elastomer blends modified by specific intra- or interelastomer reactions, *Chemicke Listy* 2009, 103, 35-36 (KL-15).

[IF<sub>2009</sub> = 0,717, MNiSW = 15]

Kinga Bociong, Władysław Rzymiski: Sieciowanie i reakcje interpolimerowe w mieszaninach kauczuku butadienowo-styrenowego i chlorobutyloвого, *Polimery* 2010, 55, nr 6, 461-468.

Władysław Rzymiski, Kinga Bociong, Katarzyna Gietka: „Sposób modyfikacji i sieciowania kauczuków butadienowo-styrenowych”, patent PL 208191 (2010).

Władysław Rzymiski, Kinga Bociong, E. Koścista, A. Cisowska: „Sposób modyfikacji i sieciowania kauczuków butadienowo-styrenowych”, patent PL 210464 (2011).

Grażyna Janowska, Władysław Rzymiski, Kinga Bociong, Agnieszka Kucharska-Jastrzębek: „Sposób wytwarzania materiału elastomerowego o ograniczonej palności i zwiększonej adhezji do innych materiałów”, Patent PL 211924 (2012).

Władysław Rzymiski, Kinga Bociong, Paweł Pizon, Roman Kajkowski: „Sposób sieciowania kauczuków chloroprenowych”, Patent PL 216835 (2014).

Władysław Rzymiski, Kinga Bociong, Grażyna Janowska, Damian Kowalski, Aleksandra Smejda-Krzewicka: „Sposób sieciowania i modyfikacji kauczuków chloroprenowych”, Patent PL 215569 (2013).

Kinga Bociong, Władysław Rzymiski, Grażyna Janowska, Mateusz Błaszczak, Aleksandra Smejda-Krzewicka: „Sposób sieciowania oraz zmniejszania palności kompozycji elastomerowych na bazie kauczuku butadienowo-styrenowego”, Patent PL 221549 (2016).

Kinga Bociong, Władysław Rzymiski: Dynamiczne sieciowanie mieszanin uwodornionego i karboksylovanego kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego, *Elastomery* 2008, 4(12), 21-26.

Kinga Bociong, Władysław Rzymiski: Kosieciowanie mieszanin kauczuku chlorobutyłowego z butadienowo-styrenowym, w: J. Koszkuł, E. Bociąga (red.): „Postęp w przetwórstwie materiałów polimerowych”, Częstochowskie Wydawnictwo Archidiec. Regina Poloniae, Częstochowa 2008, str. 25-32; ISBN: 978-83-87830-79-3.

Kinga Bociong, Władysław Rzymiski, Barbara Wolska: Sieciowanie elastomerów – zastosowanie kwasów Lewisa generowanych in situ, w: R. Steller, D. Żuchowska (red.): „Modyfikacja polimerów. Stan i perspektywy w roku 2009”, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2009, str. 21-24; ISBN: 978-83-7493-482-4.

Jeszcze w czasie studiów doktoranckich oraz podczas późniejszej pracy w Instytucie Technologii Polimerów i Barwników PŁ poświęciłam swoją uwagę tematowi recyklingu materiałów polimerowych, w szczególności kauczuku butylowego usieciowanego żywicami fenolowo-formaldehydowymi. Poszukiwałam efektywnej metody wykorzystania produktów recyklingu jako składników innych kompozycji elastomerowych. Motorem do podjętych badań był fakt, iż przemysł gumowy generuje znaczne ilości odpadów produkcyjnych i poeksploatacyjnych, co jest związane ze specyfiką procesu technologicznego. Recykling materiałów gumowych pochłania dużo pracy i czasu, a jego produkty są zwykle niekonkurencyjne w stosunku do oryginalnego materiału. Z tego względu odpady gumowe stanowią poważny problem ekologiczny i ekonomiczny. Skalę zjawiska obrazują dane wielkości produkcji przemysłu gumowego, którą w tamtym czasie, szacowano na około 35 mln ton rocznie. Przy czasie eksploatacji 5 lat oznacza to, że ok. 6 mln ton wytworzonych wyrobów gumowych rocznie staje się odpadem. Kauczuk butylowy (IIR) jest kauczukiem specjalnym, a jego roczna produkcja to ponad 1,5 mln ton. Dlatego zagospodarowanie lub recykling odpadów z tego kauczuku stanowi poważny problem.

Regeneracja IIR usieciowanego żywicami fenolowo-formaldehydowymi polegała na wymuszonym przypadkowym rozpadzie pojedynczych wiązań  $>C-C<$  w mostkach poprzecznych i w łańcuchu głównym. Regenerat kauczuku butylowego może być wykorzystywany w przemyśle motoryzacyjnym. Jego domieszka wpływa na obniżenie cen mieszanek, ogranicza przepuszczalność powietrza, dzięki czemu wytwarzany element może być cieńszy co wpływa na zmniejszenie kosztów produkcji wyrobu.

W mieszanek z kauczukiem bromobutyłowym dodatek regeneratu z kauczuku butylowego znacznie poprawia odporność na starzenie oraz wytrzymałość surowych mieszanek co przekłada się na dłuższy czas eksploatacji materiału. Opracowany sposób funkcjonalizacji odpadów z kauczuku butylowego usieciowanego żywicami fenolowo-formaldehydowymi i wykorzystania produktów funkcjonalizacji do sporządzania kompozycji elastomerowych zawierających znane składniki mieszanek kauczukowych jak napełniacze, zmiękczacze jest objęty ochroną patentową (*załącznik 5, pkt IIB poz. 7*).

Kinga Bociong, Aleksandra Smejda-Krzewicka, Władysław Rzymiski, Beata Karasiewicz „Sposób funkcjonalizacji odpadów kauczuku butylowego usieciowanego żywicami fenolowo-formaldehydowymi oraz zastosowanie produktów tej funkcjonalizacji”, Patent PL 219200 (2015).

W 2012 roku rozpoczęłam współpracę z prof. dr hab. Jerzym Sokołowskim z Uniwersytetu Medycznego w Łodzi. Pierwsze wspólne badania koncentrowały się na badaniu właściwości mechanicznych polimerowych materiałów i kompozytów wykorzystywanych w stomatologii. Partycypowałam również przy uruchamianiu aparatów i sprzętów badawczych w nowopowstałym Uczelnianym Laboratorium Badań Materiałowych UMED. We wspomnianym Laboratorium pracuję do dziś, prowadząc działalność naukową koncentrującą się na szeroko pojętej modyfikacji właściwości

polimerowych materiałów stomatologicznych. W początkowym okresie mojej pracy w ULBM prowadziłam badania dotyczące wpływu sposobu i warunków polimeryzacji na właściwości materiałów kompozytowych. Wyniki przeprowadzonych badań pozwoliły na określenie optymalnych warunków polimeryzacji różnych kompozytów dla uzyskania wypełnień o jak najlepszych właściwościach mechanicznych (*załącznik 5, pkt IID poz. 14, pkt IIIB poz. 20 i 22*). Założyłam, że dysponując materiałem o składzie ustalonym obligatoryjnie jego właściwości można „projektować” prowadząc naświetlanie różnymi metodami lub zmieniając jego czas. Wydłużenie czasu naświetlania badanych materiałów prowadzi do uzyskania kompozytów o większej twardości i średnicowej wytrzymałości na rozciąganie, jak również o wyższym stopniu konwersji. Niezależnie od sposobu naświetlania kompozytów stopień konwersji jest zadawalający. Nie zauważono istotnych statystycznie różnic między właściwościami próbek polimeryzowanych w sposób ciągły lub przerywany. Można zatem założyć, że dopolimeryzowanie próbek w sprzyjających warunkach klinicznych, prowadzi będzie do lepszych właściwości, wydłużając tym samym czas eksploatacji materiału.

Kinga Bociong, Jerzy Sokółowski, Dorota Rylska: Wpływ czasu i warunków polimeryzacji na właściwości kompozytów dentystycznych, *Inżynieria Materiałowa* 2013, 34, nr 5, 430-433.

W latach 2013-2014 współpracowałam także z zespołem prof. Władysława Rzymkiego z Politechniki Łódzkiej kontynuując tematykę elastycznych mieszanin polimerowych. Uzyskane wyniki prowadzonych badań zostały opublikowane w postaci 2 artykułów (*załącznik 5, pkt IIA poz. 11 i 14*), których tytuły przedstawiam poniżej.

Paulina Dmowska, Władysław M. Rzymki, Kinga Bociong: Sieciowanie i właściwości mieszanin kauczuku chloroprenowego i częściowo uwodornionego kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego, *Przemysł Chemiczny* 2013, 92/11, 1981-1983. [IF<sub>2013</sub> = 0,367, MNiSW = 15]

Paulina Dmowska-Jasek, Władysław M. Rzymki, Emilia Koscista, Kinga Bociong: A new method of styrene-butadiene rubber curing using *in situ* generated Lewis acids, *Polimery* 2015, 60, nr 11/12, 742-746; DOI: 10.14314/polimery.2015.742. [IF<sub>2015</sub> = 0,718, MNiSW = 15]

W latach 2014 – 2015 przebywałam na urlopie macierzyńskim, po którym do pracy wróciłam w I kwartale 2016 roku.

Razem z pracownikami Zakładu Stomatologii Ogólnej oraz Stomatologii Zachowawczej UMED zajmowałam się także optymalizacją procesu łączenia materiałów wykorzystywanych w stomatologii. Z piśmiennictwa wynika, że najsłabszym ogniwem zarówno prac protetycznych, jak i odtwórczych jest miejsce połączenia dwóch materiałów o odmiennej charakterystyce chemicznej i właściwościach, dlatego istotnym jest prowadzenie badań dotyczących efektywnego łączenia materiałów, które miałyby przełożenie również kliniczne. W pracy (*załącznik 5, pkt IIA poz. 13*) dowiedziono, że piaskowanie bądź szlifowanie kompozytów mikrohybrydowych w skojarzeniu z silanizacją powierzchni pozwala uzyskać odpowiednią wytrzymałość połączenia kompozyt-kompozyt. Metody te mogą więc być stosowane do przygotowania powierzchni wypełnień podczas ich naprawy w gabinetach stomatologicznych. Trawienie powierzchni wypełnień kwasem fluorowodorowym eliminuje krzem z powierzchniowej warstwy materiału, nie rozwija powierzchni wypełnień i nie zapewnia odpowiedniej wytrzymałości połączenia między kompozytami. Nie powinno być ono zatem stosowane do przygotowania powierzchni wypełnień mikrohybrydowych zawierających szkło

glinowo-borowo-barowe podczas ich naprawy. Badano również wytrzymałość połączenia ceramiki dwukrzemianu litu z materiałem kompozytowym (*załącznik 5, pkt IID poz. 13*). Stwierdzono, że zależy ono od metody adhezyjnego przygotowania powierzchni badanej ceramiki. Najwyższe wyniki wytrzymałości połączenia z materiałem kompozytowym otrzymano stosując 20-sekundowe trawienie 9 % kwasem fluorowodorowym oraz, że zastosowanie obróbki strumieniowo-ściernej może stanowić alternatywny, dla trawienia kwasem fluorowodorowym, sposób adhezyjnego przygotowania powierzchni ceramiki dwukrzemianu litu do połączenia z materiałem kompozytowym.

Krzysztof Sokolowski, Małgorzata I. Szynkowska, Monika Domarecka, Anna Sokołowska, Kinga Bociong, Jerzy Sokolowski, Monika Łukomska-Szymańska: Wytrzymałość połączenia uzyskanego podczas naprawy wypełnień kompozytowych w zależności od sposobu przygotowania ich powierzchni. *Przemysł Chemiczny* 2014, 93/8, 1437-1443; DOI: dx.medra.org/10.12916/przemchem.2014.1437 [IF<sub>2014</sub> = 0,399, MNiSW = 15]

Barbara Łapińska, Iwona M. Szynkowska, Jerzy Sokolowski, Kinga Bociong, Monika Łukomska-Szymańska: Ocena wytrzymałości połączenia ceramiki dwukrzemowo-litowej z materiałami kompozytowymi, *Inżynieria Materiałowa* 2013, 34, nr 6, 737-740.

Poświęciłam się również pracom badawczym z zakresu właściwości materiałów kompozytowych wykorzystywanych w stomatologii m.in. ich mikro- i nanotwardości, morfologii warstwy wierzchniej, ścieralności kompozytów (*załącznik 5, pkt IIA poz. 12, pkt IID poz. 1 i 2*) oraz właściwości remineralizujących w wyniku uwalniania przez wybrane materiały jonów np. fluoru lub wapnia (*załącznik 5, pkt IIA poz. 8, pkt IID poz. 3, pkt IIIB poz. 9 i 17*). Tytuły najważniejszych prac przedstawiam poniżej.

Kinga Bociong, Joanna Kleczewska, Jerzy Sokolowski: Efektywność fotopolimeryzacji oraz wybrane właściwości światłoutwardzalnych kompozytów stomatologicznych. *Przemysł Chemiczny* 2014, 93/5, 779-782; DOI: 10.12916/przemchem.2014.779. [IF<sub>2014</sub> = 0,399, MNiSW = 15]

Grzegorz Sokolowski, Agata Szczesio-Włodarczyk, Bartłomiej Konieczny, Kinga Bociong, Jerzy Sokolowski: Ocena porównawcza właściwości mechanicznych cementów żywicznych, samoadhezyjnych i samotrawiących, *Protetyka Stomatologiczna* 2018, 68(4), 415-424; DOI: 10.5114/ps/100518.

Aleksandra Zaręba, Mariusz Siciński, Mateusz Imiela, Kinga Bociong: Właściwości tribologiczne materiałów kompozytowych oraz materiałów kompozytowych modyfikowanych silseskwioksanami, *Nowoczesny Techniki Dentystyczny*, 2/2018, 66.

Krzysztof Sokolowski, Kinga Bociong, Joanna Nowak, Agata Szczesio, Iwona Małgorzata Szynkowska, Elżbieta Bołtacz-Rzepkowska, Jerzy Sokolowski: Wpływ powłoki nanokompozytowej na uwalnianie jonów fluoru z cementu szkłojonomerowego, *Przemysł Chemiczny* 2017, 96/12, 2535-2539; DOI: 10.15199/62.2017.12.29 [IF<sub>2017</sub> = 0,399, MNiSW = 15]

Agata Szczesio, Krzysztof Sokolowski, Joanna Nowak, Kinga Bociong, Karolina Kopacz, Jerzy Sokolowski: Wpływ pokrycia powierzchni cementów szkło-jonomerowych powłoką nanokompozytową na ich wybrane właściwości, *Dental Forum* 2/2017/XLV, 21-29; DOI: <https://doi.org/10.20883/df.2016.17>

W ostatnich latach koncentrowałam się również na zagadnieniu efektów termicznych generowanych podczas naświetlania światłoutwardzalnych kompozytów stomatologicznych. Jest to kolejny istotny problem związany ze stosowalnością kompozytów dentystycznych ponieważ ciepło pochodzące z egzotermicznej reakcji polimeryzacji i wytworzone w obrębie sieciowanego materiału może prowadzić do urazu termicznego miazgi. Do nieodwracalnego uszkodzenia miazgi zęba dochodzi w przypadku wzrostu temperatury o 5,6 °C lub po przekroczeniu 49 °C. Efekty termiczne i ich wpływ na stan miazgi są newralgiczne szczególnie w sytuacjach klinicznych, kiedy to miazgę zęba od dna ubytku oddziela cienka warstwa zębiny np. przy próchnicy głębokiej. Z jeszcze trudniejszą sytuacją mamy do czynienia, wówczas gdy dochodzi do

obnażenia bądź zranienia miazgi zęba, a materiał wypełniający w trakcie polimeryzacji pozostaje w bezpośrednim kontakcie z miazgą. W związku z tym, stworzenie modelu postępowania w trakcie wypełniania ubytków i ich polimeryzacji, zapewniającego generowanie jak najmniejszych efektów cieplnych jest niezwykle istotne z klinicznego punktu widzenia. Celem badań była analiza efektów termicznych generowanych podczas reakcji sieciowania materiałów kompozytowych oraz próba ich ograniczenia poprzez dobranie odpowiednich procedur aplikacyjnych bądź zastosowania różnych metod naświetlania. Najkorzystniejszym sposobem aktywacji polimeryzacji okazała się metoda *pulse delay* ponieważ zapewnia najniższą temperaturę generowaną podczas polimeryzacji oraz najmniejszą dynamikę wzrostu temperatury. Utwardzanie materiału SDR (ang. *smart dentine replacement*, Dentsply Sirona) z wykorzystaniem wspomnianej metody, skutkuje uzyskaniem temperatury wynoszącej 37 °C. Jest to optymalna temperatura na poziomie ciepłoty tkanek minimalizująca, a nawet eliminująca możliwość termicznego podrażnienia miazgi. Na efekty termiczne podczas sieciowania półpłynnych kompozytów ma wpływ rodzaj naświetlanego materiału. Kompozyt o zmienionej matrycy (SDR) cechuje się mniejszym przyrostem temperatury podczas polimeryzacji niż konwencjonalny kompozyt płynny X-flow (Dentsply Sirona). Największy przyrost temperatury charakteryzuje materiał Filtek Silorane (matryca oparta na siloranach, 3M ESPE) polimeryzujący wg mechanizmu polimeryzacji kationowej. Wyniki badań w tej tematyce zostały opublikowane w czasopismach specjalistycznych o zasięgu krajowym lub międzynarodowym (*załącznik 5, pkt IID poz. 7, 9, 10*) oraz przedstawione na 3 konferencjach naukowych (*załącznik 5, III B poz. 16, 18, 24*).

Sebastian Pryliński, Agnieszka Pacyk, Kinga Bociong, Joanna Kleczewska, Jerzy Sokołowski: Wpływ metody prowadzenia polimeryzacji na efekty termiczne generowane przez płynne kompozyty podczas ich naświetlania, *e-Dentico* 2016, 59(1), 72-78.

Sebastian Pryliński, Kinga Bociong, Joanna Kleczewska, Agnieszka Pacyk, Jerzy Sokołowski: Wpływ koloru kompozytu stomatologicznego typu flow na efekty termiczne generowane podczas reakcji fotopolimeryzacji, *Dental and Medical Problem* 2015, 52(2), 159-166.

Sebastian Pryliński, Joanna Kleczewska, Kinga Bociong, Agnieszka Pacyk, Monika Domarecka, Jerzy Sokołowski: Wpływ rodzaju źródła światła na efekty termiczne generowane podczas reakcji polimeryzacji kompozytu płynnego przeznaczonego do techniki Bulk Fill, *Dental Forum* 2015, 43(2), 35-41; DOI: 10.20883/issn.1732-0801.

Po wdrożeniu się w tematykę polimerowych materiałów kompozytowych stosowanych w stomatologii, poznaniu ich właściwości oraz wad, skupiłam się na możliwości zmniejszenia naprężeń skurczowych generowanych podczas naświetlania kompozytów stomatologicznych. Naprężenia skurczowe są bowiem główną wadą polimerowych materiałów stomatologicznych stosowanych do wypełnień. Bezpośrednio przyczyniają się do skrócenia czasu eksploatacji wypełnienia i konieczności kolejnego opracowania ubytku. Badania dotyczące redukcji naprężeń skurczowych prowadziłam dwutorowo z wykorzystaniem analizy elastoptycznej jako metody badawczej.

W badaniach elastoptycznych oceniałam wielkość naprężeń skurczowych generowanych przez materiały kompozytowe na granicy wypełnień i tkanek zęba w zależności od rodzaju użytego materiału i sposobu jego polimeryzacji. Stanowiło to pierwszy kierunek badawczy związany z próbą minimalizacji naprężeń skurczowych kompozytów stomatologicznych. Ze wszystkich analizowanych metod naświetlania (metoda ciągła, przerywana, *soft-start* lub *pulse delay*) najmniejsze naprężenia skurczowe generowane są

podczas naświetlania kompozytu w sposób konwencjonalny – metodą ciągłą lub metodą *pulse delay*, największe natomiast w materiale naświetlanym w sposób przerywany. Obserwowane zjawisko można tłumaczyć różnym przebiegiem reakcji fotopolimeryzacji oraz charakterem tworzącej się sieci przestrzennej utwardzanego kompozytu. Mniejsze wartości naprężeń skurczowych kompozytu naświetlanego metodą *pulse delay* wynikają z zachodzącej relaksacji w wyniku przepływu makrocząsteczek w czasie przerwy między poszczególnymi etapami naświetlania – pierwszym o małej oraz drugim o dużej powierzchniowej gęstości mocy. Przeprowadzone badania mają charakter aplikacyjny, a ich wyniki mogą przełożyć się na pracę kliniczną, poprzez wybór odpowiedniej metody naświetlania dla danego materiału, tak aby charakteryzował się jak najmniejszym naprężeniem generowanym podczas fotopolimeryzacji, przy zachowaniu niezmiennych właściwości (twardości, stopnia konwersji oraz DTS). Wyniki badań zostały opublikowane w 3 pracach (*załącznik 5, pkt IIA poz. 10, pkt IID poz. 4 i 14*), których tytuły podaję poniżej, i przedstawione na konferencji (*załącznik 5, pkt IIIB poz. 19*).

Kinga Bociong, Michał Krasowski, Monika Domarecka, Jerzy Sokołowski: Wpływ metody fotopolimeryzacji kompozytów stomatologicznych na bazie żywic dimetakrylanowych na naprężenia skurczowe oraz wybrane właściwości utwardzonego materiału, *Polimery* 2016, 61, nr 7-8, 499-508; DOI: 10.14314/polimery.2016.499.

[IF<sub>2016</sub> = 0,778, MNiSW = 15]

Monika Domarecka, Kinga Bociong, Michał Krasowski, Agata Szczesio, Jerzy Sokołowski: Influence of polymerization process condition on selected properties and the shrinkage stress generated during solidification of a nanohybrid universal restorative material. *Inżynieria Materiałowa* 2017, 28, nr 6, 290-294; DOI: 10.15199/28.2017.6.7.

DOI: 10.15199/28.2017.6.7.

Kinga Bociong, Jerzy Sokołowski, Dorota Rylska: Wpływ czasu i warunków polimeryzacji na właściwości kompozytów dentystycznych, *Inżynieria Materiałowa* 2013, 34, nr 5, 430-433.

Drugim kierunkiem badawczym obranym przeze mnie w celu obniżenia naprężeń skurczowych generowanych podczas naświetlania kompozytów stomatologicznych była modyfikacja ich składu. Badania z zakresu oceny modyfikacji kompozytów komercyjnych wybranymi komonomerami, w celu zmniejszenia ich naprężeń skurczowych, stanowią istotną część przygotowanej przeze mnie rozprawy habilitacyjnej p.t. „Naprężenia skurczowe oraz wybrane właściwości mechaniczne materiałów kompozytowych modyfikowanych monomerami dimetakrylanowymi. Badania doświadczalne” – opisaną we wcześniejszym punkcie Autoreferatu.

Razem z zespołem Zakładu Stomatologii Ogólnej UMED zajmuję się również badaniem wpływu sorpcji wody na właściwości mechaniczne oraz na naprężenia generowane podczas naświetlania kompozytowych materiałów stomatologicznych. Staramy się imitować tym samym warunki panujące w jamie ustnej i analizować działanie wody na materiały rekonstruujące. Z uwzględnieniem przede wszystkim wpływu sorpcji wody na zmniejszanie naprężeń skurczowych występujących na połączeniu zęb-wypełnienie. Wykazano, że metoda elastooptyczna może być również stosowana do oceny wpływu sorpcji wody na redukcję naprężeń na powierzchni wypełnienie-zęb. Stwierdzono również, że badane kompozyty stomatologiczne z matrycą dimetakrylanową generują zróżnicowane naprężenia skurczowe podczas fotopolimeryzacji. Udowodniono, że wartość naprężenia skurczowego, sorpcja wody i jej dynamika oraz rozpuszczalność materiałów odbudowujących i uwalniających jony są właściwościami zależnymi od materiału. Wskazano również, że sorpcja wody powoduje zmniejszenie obecnych w materiale naprężeń. Nie zaobserwowano natomiast zmniejszenia naprężenia

skurczowego lub ekspansji spowodowanej pęcznieniem materiału dla materiałów o niskiej wartości sorpcji wody (tj. Beautifil Bulk Fill, Dyract eXtra, Glasionosit i Twinky Star). Metoda elastooptyczna okazała się niewystarczająca do oceny zmiany naprężenia cementów szkło-jonomerowych wzmocnionych żywicą. Spośród wszystkich badanych cementów zawierających monomery metakrylanowe, cementy samoadhezyjne wykazywały najwyższą sorpcję wody, co spowodowało powstawanie naprężenia o przeciwnym zwrocie. Obecność naprężenia wynikającego z pęcznienia materiału pod wpływem wody, może stanowić zagrożenie dla uzupełnień protetycznych. Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że badane cementy żywiczne generują zróżnicowane naprężenia skurczowe podczas fotopolimeryzacji, a dynamika kompensacji naprężenia (wynikająca z sorpcji wody) jest również zależna od składu materiałowego. Wyniki badań zostały opisane w pracach o zasięgu międzynarodowym (załącznik 5, pkt IIA poz. 1-3, pkt IID poz. 4-6) oraz przedstawione na 6 konferencjach (załącznik 5, pkt IIIB poz. 1, 3, 4, 7, 8, 12). Tytuły najważniejszych publikacji przedstawiam poniżej.

Kinga Bociong, Agata Szczesio, Krzysztof Sokolowski, Monika Domarecka, Jerzy Sokolowski, Michal Krasowski, Monika Lukomska-Szymanska: The Influence of Water Sorption of Dental Light-Cured Composites on Shrinkage Stress, *Materials* 2017, 10, 1142; DOI:10.3390/ma10101142. [IF<sub>2017</sub> = 2,467, MNiSW = 35]

Grzegorz Sokolowski, Agata Szczesio, Kinga Bociong, Karolina Kaluzinska, Barbara Lapinska, Jerzy Sokolowski, Monika Domarecka, Monika Lukomska-Szymanska: Dental Resin Cements—The Influence of Water Sorption on Contraction Stress Changes and Hydroscopic Expansion, *Materials* 2018, 11, 973; doi:10.3390/ma11060973.

[IF<sub>2018</sub> = 2,467, MNiSW = 35]

Krzysztof Sokolowski, Agata Szczesio-Wlodarczyk, Kinga Bociong, Michal Krasowski, Magdalena Fronczek-Wojciechowska, Monika Domarecka, Jerzy Sokolowski, Monika Lukomska-Szymanska: Contraction and Hydroscopic Expansion Stress of Dental Ion-Releasing Polymeric Materials, *Polymers* 2018, 10, 1093;

DOI:10.3390/polym10101093. [IF<sub>2018</sub> = 2,935, MNiSW = 40]

Monika Domarecka, Krzysztof Sokolowski, Michał Krasowski, Agata Szczesio, Kinga Bociong, Jerzy Sokolowski, Monika Lukomska-Szymańska: Influence of water sorption on the shrinkage stresses of dental composites, *Journal of Stomatology* 2016, 69, 4, 412-419; DOI: 10.5604/00114553.1225380.

Addytywnym aspektem mojej pracy jest próba wytworzenia nowego kompozytu stomatologicznego. Zbadałam podstawowe właściwości wytworzonego materiału eksperymentalnego, o różnym stopniu napełnienia. Fazą organiczną była mieszanina żywic dimetakrylanowych: 2,2-bis[4-(2-hydroksy-3-metakryloksypro-poksy)-fenylo]-propan (bis-GMA) oraz dimetakrylan glikolu trietylenowego (TEGDMA) w stosunku masowym 3:2. Składniki dodatkowe, w tym układ fotoinicjujący (oparty na kamforochinonie) i inhibitor polimeryzacji stanowiły nie więcej niż 2% mas. Na podstawie przeprowadzonych badań twardości, średnicowej wytrzymałości na rozciąganie realizowanej podczas ściskania oraz wytrzymałości na zginanie stwierdziłam, że wytworzony kompozyt eksperymentalny charakteryzuje się zadowalającymi właściwościami mechanicznymi, biorąc pod uwagę niewielką zawartość napełniacza, porównywalnymi do właściwości niektórych komercyjnych materiałów półpłynnych – typu *flow*. Wprowadzenie monomerów dimetakrylanowych do matrycy kompozytu stomatologicznego powoduje zmiany właściwości mechanicznych tylko w niewielkim stopniu. Prowadzi natomiast do wyraźnego zwiększenia efektywności fotopolimeryzacji, szacowanej na podstawie stosunku twardości strony nienaświetlanej do naświetlanej. Z przeprowadzonych badań wynika jednoznacznie, że eksperymentalny kompozyt stomatologiczny oraz jego analog zawierający dimetakrylan diuretanu (w ilości 1 lub 5 % wagowych) generują małe naprężenia skurczowe, nie przekraczające



6,5 MPa. Generowane naprężenia skurczowe są mniejsze lub porównywalne z naprężeniami jakie generują płynne materiały kompozytowe o małym skurczu polimeryzacyjnym i znacznie mniejsze od naprężeń powstających podczas naświetlania komercyjnych materiałów żywicznych o tradycyjnym składzie matrycy polimerowej. Wykazałam również, że wprowadzenie silanizowanej krzemionki jako napełniacza do doświadczalnego kompozytu stomatologicznego wpłynęło znacząco na jego właściwości. Wzrosła twardość i moduł sprężystości, a badana wytrzymałość pozostała na tym samym poziomie niezależnie od stężenia napełniacza. Wytworzony materiał eksperymentalny spełnia normę PN-EN ISO 4049:2010 dla materiałów stosowanych jako odpowiednie do uzupełnień w zębach mlecznych, ubytkach klasy V lub materiałów wyściełających głębokie ubytki. Rodzaj nanokrzemionki zastosowanej w roli napełniacza doświadczalnych kompozytów stomatologicznych oraz modyfikatora powierzchni nanocząstek krzemionki wpływa na badane właściwości mechaniczne materiału oraz generowane podczas utwardzania materiału naprężenia skurczowe. Najniższe wartości naprężeń skurczowych zaobserwowano dla krzemionki Areosil R202. Wyniki badań w tej tematyce zostały również opublikowane w czasopiśmie o zasięgu międzynarodowym (*załącznik 5, pkt IIA poz. 4, 6, 7, 9*). Tytuły najważniejszych prac o tej tematyce przedstawiam poniżej.

Kinga Bociong, Agata Szczesio, Michał Krasowski, Jerzy Sokołowski: The influence of filler amount on selected properties of new experimental resin dental composite, *Open Chemistry*, 2018, 16, 905–911; DOI: <https://doi.org/10.1515/chem-2018-0090>. [IF<sub>2018</sub> = 1,425, MNiSW = 14]

Agata Szczesio, Jerzy Sokołowski, Karolina Kałuzińska, Klaudia Lauk, Lidia Troć, Kinga Bociong: Wpływ modyfikacji nanocząstek krzemionki na wybrane właściwości eksperymentalnego kompozytu stomatologicznego, *Przemysł Chemiczny* 2018, 97/4, 591-594; DOI: 0.15199/62.2018.4.16 [IF<sub>2017</sub> = 0,399, MNiSW = 15]

Kinga Bociong, Joanna Nowak, Agata Szczesio, Michał Krasowski, Krzysztof Sokołowski, Monika Domarecka, Jerzy Sokołowski: Naprężenia skurczowe generowane podczas fotoutwardzania eksperymentalnego kompozytu stomatologicznego. Cz. II. *Przemysł Chemiczny* 2017, 96/7, 1490-1492; DOI: 10.15199/62.2017.7.8. [IF<sub>2017</sub> = 0,399, MNiSW = 15]

Kinga Bociong, Joanna Nowak, Agata Szczesio, Krzysztof Sokołowski, Jerzy Sokołowski: Wybrane właściwości mechaniczne eksperymentalnego kompozytu stomatologicznego. Cz. I. *Przemysł Chemiczny* 2017, 96/6, 1360-1363; DOI: 10.15199/62.2017.6.28. [IF<sub>2017</sub> = 0,399, MNiSW = 15]

Zajmuję się również analizą wpływu różnych dodatków bakteriobójczych oraz napełniaczy na właściwości akrylu lub kompozytu, a wyniki przeprowadzonych badań zostały opublikowane (*załącznik 5 pkt IID poz.8*) oraz przedstawione na 3 konferencjach (*załącznik 5 pkt III B poz. 6, 17 i 24*).

Moje najbliższe plany naukowe wiążą się z podjętymi już próbami wytworzenia kompozytu stomatologicznego w oparciu o nową matrycę uretanowo-dimetakrylanową oraz badaniami własności tak wytworzonych materiałów. Moje zainteresowania koncentrują się również na poszukiwaniu nowych inicjatorów fotopolimeryzacji, ponieważ układy oparte na chemii kamforochinonu charakteryzują się nieatrakcyjnym, niejednokrotnie utrudniającym pracę kliniczną, zabarwieniem. Zakładam również, że wprowadzenie alternatywnego inicjatora pozwoli na kontrolę kinetyki sieciowania, spowolnienie reakcji polimeryzacji i wynikającą z tego zjawiska częściową relaksację naprężeń skurczowych.

## 6. Działalność organizacyjna i dydaktyczna:

Do moich obowiązków jako pracownika Uczelnianego Laboratorium Badań Materiałowych Uniwersytetu Medycznego w Łodzi należy realizacja badań oraz analiza fizykochemicznych właściwości polimerowych materiałów kompozytowych, wynikających z ich chemicznej budowy lub mechanizmu reakcji utwardzania, takich jak: skurcz polimeryzacyjny (metoda hydrostatyczna), efekty termiczne (termowizja), wykonywanie badań wytrzymałościowych w zakresie oceny wytrzymałości materiałów na ściskanie, rozciąganie, zginanie i rozciąganie realizowane przez ściskanie, symulacja obciążeń materiałów i połączeń adhezyjnych cyklicznymi zmianami temperatury w środowisku wodnym, wykonywanie badań twardości i mikrotwardości materiałów metodami Knoopa i Vickersa, wykonywanie badań mikroskopowych - mikrostruktury materiałów oraz wykonywanie badań profilometrycznych struktury powierzchni materiałów.

Od początku mojej pracy zawodowej na Politechnice Łódzkiej oraz na Uniwersytecie Medycznym w Łodzi uczestniczę w działalności dydaktycznej. Posiadam 12-letnie doświadczenie w tym zakresie. Moja działalność dydaktyczna obejmuje prowadzenie zajęć dla studentów kilku wydziałów i kierunków studiów.

Ze studentami Wydziału Chemicznego Politechniki Łódzkiej prowadziłam zajęcia: 2006 - 2012

- laboratoria z przedmiotu „Podstawy Technologii Polimerów (Elastomerów)”, kierunek: Chemia, IV rok studiów,
- laboratoria z przedmiotu „Aparatura i Przetwórstwo Polimerów (Elastomerów)”, kierunek: Inżynieria Materiałowa, Chemia oraz Technologia Chemiczna, V rok studiów,
- laboratoria z przedmiotu „Przetwórstwo Polimerów”, kierunek Inżynieria Materiałowa, III rok studiów,
- laboratoria z przedmiotu „Technologia Polimerów”, kierunek: Technologia Chemiczna, IV rok studiów,
- laboratoria z przedmiotu „Technologia i Przetwórstwo Polimerów”, kierunek Technologia Chemiczna, III rok studiów,
- laboratoria z przedmiotu „Aparatura i Przetwórstwo Polimerów”, kierunek: Technologia Chemiczna, III rok studiów,
- laboratoria z przedmiotu „Techniki i Technologie Przetwórstwa Polimerów” – kierunek: Nanotechnologia, III rok studiów.

Ze studentami Wydziału Lekarskiego z Oddziałem Stomatologicznym Uniwersytetu Medycznego w Łodzi prowadziłam, lub nadal prowadzę, zajęcia:

2016 - obecnie

- seminaria i ćwiczenia laboratoryjne z przedmiotu „Chemia Ogólna”, kierunek: Stomatologia i Techniki Dentystyczne, I rok studiów,
- laboratoria z przedmiotu „Metody badań materiałów protetycznych”, kierunek: Techniki Dentystyczne, studia II stopnia, I rok studiów,

2017 – obecnie:

- wykłady i ćwiczenia z przedmiotu „Wytrzymałość materiałów protetycznych”, kierunek: Techniki Dentystyczne, studia I stopnia, III rok studiów,

- wykłady z przedmiotu „Wprowadzenie do materiałoznawstwa” kierunek: Stomatologia, II rok studiów.

Zajęcia w języku angielskim:

- wykład „Wprowadzenie do laboratorium stomatologicznego”, kierunek: Lekarsko-Dentystyczny (BANGL), I roku studiów.

#### **7. Podsumowanie dorobku naukowego:**

Mój całkowity dorobek naukowy obejmuje 46 publikacji pełnotekstowych, w tym 43 prace oryginalne i 3 artykuły poglądowe. W 23 z 46 publikacji jestem pierwszym autorem. Jestem również współautorem 7 patentów.

Dorobek po uzyskaniu stopnia naukowego doktora z afiliacją Uniwersytetu Medycznego w Łodzi, został przedstawiony w załączniku nr 6. Jest to 28 prac oryginalnych, o łącznej wartości 370 pkt MNiSW, w tym 131 jako pierwszy autor.

- Sumaryczny Impact Factor: 14,264, w tym jako pierwszy autor 6,580.
- Ilość cytowań wg ISI Web of Science Core Collection: 28, indeks Hirscha: 3.
- Ilość cytowań wg Scopus: 23, indeks Hirscha: 3.

Pełny wykaz opublikowanych prac naukowych oraz prac przedstawionych na konferencjach, a także informacja o osiągnięciach dydaktycznych, współpracy naukowej i popularyzacji nauki został przedstawiony w załączniku nr 5.

Kinga Bociąg