

Gliwice, 12.11.2024 r.

RECENZJA

rozprawy doktorskiej Pani mgr Katarzyny Kujawiak-Bartkiewicz pod tytułem „Właściwości tworzywa akrylowego modyfikowanego napełniaczami nano i mikrokrzemionkowymi oraz związkami POSS” zrealizowanej pod opieką Pana promotora prof. dr hab. n. med. Jerzego Sokołowskiego i promotor pomocniczej dr hab. n. med. inż. Kingi Bociong opracowana na zlecenie Rady Nauk Medycznych Uniwersytetu Medycznego w Łodzi

Materiały polimerowe wykorzystywane są w stomatologii i ortodoncji od kilku dekad i cieszą się rosnącą popularnością ze względu na korzystną kompilację walorów ekonomicznych, estetycznych, technologicznych oraz właściwości fizykochemicznych. Szczególnie istotnym materiałem należącym do tej grupy jest polimetakrylan metylu wraz z jego z kopolimerami, będący jednocześnie jednym z najpowszechniej stosowanych polimerów w innych gałęziach gospodarki.

Pomimo swojej długiej obecności na rynku materiałów stomatologicznych oraz wprowadzenia do zastosowania klinicznego wielu alternatywnych materiałów wiodąca pozycja PMMA wydaje się być nadal niezagrożona tym bardziej, że wprowadzenie technologii opartych o projektowanie komputerowe bynajmniej nie zahamowało możliwości wykorzystania akrylanów. Wyjątkowo szerokie możliwości wykorzystania klinicznego PMMA sprawiają, że producenci przemysłowi i środowisko naukowe wykazują niesłabnące zaangażowanie w opracowanie materiałów o udoskonalonych właściwościach w wielu aspektach. W ten nurt prac badawczych wpisuje się przedstawiona do oceny dysertacja pt. „Właściwości tworzywa akrylowego modyfikowanego napełniaczami nano i mikrokrzemionkowymi oraz związkami POSS” Pani mgr Katarzyny Kujawiak-Bartkiewicz. Podjęta tematyka jest oryginalna pod względem poznawczym i utylitarnym. Relatywnie niedużo jest prac omawiających kompleksowo możliwości udoskonalenia właściwości będących przedmiotem zainteresowania materiałów wypełniaczami krzemionkowymi, a kwestia zastosowania POSS w tym celu jest obecnie słabo rozpoznana, pomimo obiecujących wstępnych rezultatów. Z racji powszechności stosowania akrylanów w stomatologii znaczenia polepszania ich właściwości celem poprawy trwałości protez dentystycznych nie można przecenić.

Rozprawa opracowana została w klasycznej formie i liczy 96 stron. Otwiera ją wstęp, który w raz z rozdziałem drugim stanowi przegląd piśmiennictwa (str. od 6 do 28). Następnie określono cele rozprawy (str. 29), przedstawiono materiały i metody badawcze (str. od 30 do 37), wyniki badań własnych (str. 38-65). Merytoryczną część rozprawy wieńczy dyskusja wyników (str. od 66 do 73) oraz wnioski (str. 74). Pozostałe elementy to kolejno streszczenia (polskie i angielskie), spisy piśmiennictwa, tabel i rycin. Proporcje objętościowe części literaturowej, metodycznej, wynikowej i dyskusyjnej uważam za wzorcowe. Układ w pełni spełnia wymagania redakcyjne oraz merytoryczne stawiane dysertacjom realizowanym w formie rozprawy.

Przegląd piśmiennictwa został oparty o 103 pozycje literaturowe, przy czym są to w znacznej mierze anglojęzyczne prace badawcze opublikowane w ostatnim dziesięcioleciu w bardzo dobry sposób ukazujące najnowsze osiągnięcia w omawianym obszarze. Analizę literaturową podzielono na dwie główne części. Pierwsza („Wstęp”) dotyczy kwestii natury ogólnej, bowiem scharakteryzowano w niej pod względem najistotniejszych cech polimetakrylan metylu jako materiał polimerowy, w tym jego budowę, zastosowania, rodzaje oraz właściwości, odniesiono się do jego wad i zalet jako materiału protetycznego oraz przedstawiono metody stosowane w wytwarzaniu protez. Rozdział drugi został ukierunkowany na możliwości poprawy właściwości polimetakrylanu metylu z wykorzystaniem dodatków nieorganicznych i organicznych. Mając na uwadze temat rozprawy tą część przeglądu piśmiennictwa należy traktować jako fundamentalną. W pierwszej kolejności omówione zostało stosowanie cząstek ceramicznych i metalicznych różnych rozmiarów celem poprawy głównie właściwości mechanicznych. W części drugiej skupiono się na możliwościach zastosowania dodatków organicznych, głównie monomerów i cząstek polimerowych. Szkoda jednak, że nie wspomniano o potencjale stosowania w tym celu włókien w tym nanowłókien, wiskersów czy siatek. Szczególnie istotną z punktu widzenia tematu rozprawy jest część poświęcona badaniom wpływu dodatku poliedrycznych oligomerycznych silseskwioxanów (POSS) na właściwości akrylanów dentystycznych. Na stronie 28 wieńczącej rozdział przedstawiono przesłanki wynikające z przeglądu literatury uzasadniające wybór materiałów do dalszych badań. Podejście to jest właściwe jednak sądzę, że z formalnego punktu widzenia lepiej byłoby je zamieścić w osobnym podrozdziale lub w uzasadnieniu celu badań dla podkreślenia uniwersalnego charakteru, a nie w części poświęconej dodatkom organicznym.

Pomimo licznych walorów świadczących o dużej wiedzy doktorantki, muszę wskazać na pewne mankamenty merytoryczne i formalne. Wiele fragmentów jest nieprecyzyjnie napisanych lub stają się

niejasne w kontekście aktualnego fragmentu tekstu. Przykładowo, w odniesieniu do opisu składu chemicznego PMMA stosowanych w stomatologii chciałbym zwrócić uwagę, że stosunkowo rzadko są one materiałami termoplastycznymi i zwykle są stosowane jako materiały usieciowane. Na str. 8 stwierdza się, że „termoplastyczność polega zmianie tworzywa ze stałej na płynną, w określonej temperaturze jak i ciśnieniu”, co nie jest zrozumiałym. Na str. 6 Doktorantka stwierdza, że „Polimer ma postać białego proszku, który jest bezzapachowy, nietoksyczny. Jego ciężar właściwy wynosi $0,945 \text{ g/cm}^3$, temperatura topnienia -48°C , temperatura wrzenia $100,8^\circ\text{C}$. Jest to substancja łatwopalna”. W rzeczywistości podane cechy nie dotyczą PMMA, a MMA, który z kolei nie jest białym proszkiem, a cieczą. Nie do końca precyzyjnym jest określenie „wytwarzanie akrylu w pracowni protetycznej” zamiast „wytwarzania wyrobów medycznych z PMMA”, bądź względnie „przetwarzanie”, przy czym samo określenia „akryl” należy traktować jako potoczne. Na str. 22 stwierdza się, że „materiały po dodaniu wyżej wymienionych cząstek wykazały przeciwbakteryjne działanie oraz osłabienie podatności na kolonizację i adhezję bakterii na powierzchni uzupełnień”, przy czym trudno mieć pewność, których z omawianych cząstek to dotyczy. Na str. 20 Autorka zauważa, że „kopolimery octanu winylu i etylenu stosowane są do wykonywania ochroniaczy dla sportowców oraz łyżek przeznaczonych do aplikacji środków fluorowych”, co trudno mi logicznie wpasować w kontekst reszty akapitu i pracy. Dlaczego mowa tu o tych materiałach? Sporo jest także nieścisłości językowych i semantycznych czy niedopatrzeń edytorskich, jak np. stosowanie określenia „posiadają” w stosunku do materiałów, zamiast np. „charakteryzują się”, w wielu miejscach brak jest źródeł przytaczanej wiedzy (np. tabela 1. str. 12, skład typowych akryli na str. 14, zalety PMMA jako materiału protetycznego na str. 15, strony od 16 do 19, 2-gi akapit str. 20 itd.) czy zdublowanie akapitów na stronie 22 i 23 odpowiednio trzeciego i drugiego, ostatniego i trzeciego. Niekonsekwencją jest opis wpływu na niektóre właściwości dodatku cząstek ceramicznych w podrozdziale 2.2, np. na stronie 26. Pomimo wymienionych niedoskonałości przegląd literatury jako całość jednoznacznie dowodzi bardzo dobrego przygotowania teoretycznego doktorantki do prowadzenia badań naukowych w obszarze będącym przedmiotem jej zainteresowania. Podkreślić należy, że ukazany zasób wiedzy został starannie wyselekcjonowany pod względem merytorycznym. Jednocześnie układ jest logiczny i wskazuje jasno na najbardziej istotne problemy badawcze.

W rozdziale trzecim w sposób zwięzły określono cel pracy, którym była „modyfikacja wielofunkcyjnego komercyjnego tworzywa akrylowego wybranymi napełniaczami krzemionkowymi lub poliedrycznymi oligomerycznymi silsekwioksanami (oktakryloksypropylo-oktasilsekwioksanem – A-

POSS lub oktametakryloksypropylo-oktasileskwioksanem – M-POSS) oraz ocena wpływu przeprowadzonej modyfikacji na właściwości wytworzonego materiału”. Cel pracy jest właściwie sformułowany, chociaż zważywszy na zakres przeprowadzonych badań uważam, że można było doprecyzować, iż chodzi o badania właściwości mechanicznych. Nieco szkoda również, że nie sformułowano hipotezy naukowej.

W rozdziale czwartym przedstawiono materiały i metody badawcze, w tym techniki przygotowania próbek oraz metodologie poszczególnych testów i analiz statystycznych zebranych danych. Podejście takie jest w pełni zasadne i słuszne, chociaż mam kilka uwag szczegółowych do tej części pracy. W odniesieniu do metodologii przygotowania próbek brak mi informacji w jaki sposób wprowadzane były wypełniacze do materiałów, jak zadbano o uzyskanie jak najlepszej dyspersji wypełniacza i jak ją kontrolowano. Brak jest też informacji w jaki sposób dokonano obróbki powierzchni próbek. Nie podano liczby próbek dla poszczególnych testów. W przypadku badań udarności nie bierzemy do obliczeń, jak zapisano na stronie 34 „pola poprzecznego przekroju próbki w miejscu gdzie doszło złamania”, a wartość pola przekroju poprzecznego próbki zmierzonego przed jej złamaniem. Niezrozumiałą jest sentencja „młot penetrował próbki”. W metodyce określono, jakie stosowano do testów urządzenie, ale brak jest informacji jaki dokładnie test stosowano i o jakie normy oparto metodologię czy jaki był typ karbu. Niezręczną jest sentencja, że „udarność względna była wyliczona na podstawie stosunku próbek z karbem do próbek bez karbu”, bowiem prawdopodobnie chodzi o stosunek udarności uzyskanej dla próbek obydwóch typów. Prawdopodobnie wynikającym z pomyłki edytorskiej jest podanie jednostki przy wzorze służącym do wyliczenia udarności względnej, bowiem udarność tą wyraża się w procentach, a umieszczenie symbolu dżula było niewłaściwym, podobnie jak omyłkowym jest podanie jednostki dżul w opisie wzoru poniżej w odniesieniu do udarności. Dostrzegalnym jest brak powoływania się na źródła w części metodycznej, np. na normy ISO. Niewłaściwym jest stwierdzenie na stronie 33, że twardość „jest to również miara odporności na zużycie i zarysowania powierzchni”, ponieważ można powiedzieć co najwyżej, że często wraz ze wzrostem twardości wzrastają obie wymienione cechy, choć wcale nie jest to regułą. Zapis wartości obciążenia wgłębnika 1 kG/10 N jest wprowadzający w błąd bowiem forma ta sugeruje, że jest to jakiś współczynnik o wartości 0,98. Oczywiście domyślałem się, że zamysłem było tu podanie alternatywnej jednostki, jednak ośmielałem się zauważyć, że 1kG jest równy 9,80665 N, nie zaś 10 N. Zupełnie nieczytelnym i nieprecyzyjnym jest stwierdzenie na stronie 37-38, że „obciążenie wynosiło 0,2 MPa przyłożone pod kątem 90 ° w stosunku do środka próbki. Trzpień opuszczany był z prędkością 5

mm/min.” Zastosowanie słowa „opuszczano” jest niefortunnym, nie sądzę, by rzeczywiście przykładano „obciążenie (...) 0,2 MPa”, bowiem sugeruje to graniczną jego wartość niepomernie niższą, niż wytrzymałość na zginanie materiału, co uniemożliwiłoby pomiar właściwości będących przedmiotem zainteresowania. Uważam jednocześnie, że w rozdziale metodycznym niepotrzebnie zawarto niektóre informacje niezwiązane bezpośrednio z przedstawieniem materiałów do badań oraz metod przygotowania próbek. Przykładem może być sentencja w podrozdziale 4.1, że „polimeryzacja tworzywa akrylowego jest procesem endotermicznym i wymaga dostarczenia energii w ilości 64 kcal/mol”, która powinna być co najwyżej się znaleźć w przeglądzie literatury i która niekoniecznie dotyczy materiałów dostępnych komercyjnie, w których stosowane są akceleratory reakcji. W tego typu materiałach polimeryzacja zachodzi nawet w temperaturze pokojowej, choć niekoniecznie jest równie efektywna. Dotyczy to też stosowanego przez autorkę materiału, w którego przypadku (jak się o tym można łatwo przekonać) reakcja zachodzi w temperaturze otoczenia i jest egzotermiczna. Również niepotrzebnymi w tym rozdziale były inne dane o charakterze teoretycznym niewpływające na stosowane metody dotyczące POSS czy metod badań. Opis analiz statystycznych jest zwięzły i odpowiednio skoncentrowany na wybranych metodach, tym niemniej stwierdza się, że „w przypadku zgodności rozkładu cech z rozkładem normalnym oraz jednorodnością wariancji określoną za pomocą testu Levene’a, zastosowano test F Welcha.” Zastanawia mnie to podejście, ponieważ zwykle w takich przypadkach stosujemy np. test ANOVA, natomiast jeśli wariancje różnią się między grupami, to można zastosować testy Welcha lub Browna-Forsythe'a, które wprowadzają poprawkę na nierówne wariancje do statystyki F. Podsumowując tą część rozprawy stwierdzam, że dobrana metodyka badawcza była właściwa z punktu widzenia celu pracy, a opis procedur badawczych, pomimo przedstawionych uwag, przygotowano z właściwą szczegółowością tj. pozwalającą na powtórzenie eksperymentu.

W rozdziale piątym konsekwentnie przedstawiono wyniki badań twardości, udarności oraz wytrzymałości na zginanie. Wszystkie rezultaty zebrano w formie tabel i wykresów oraz szczegółowo opisano ich zmienność odnosząc się do wyników analiz statystycznych. Zaprezentowano kolejno wyniki badań materiałów modyfikowanych wypełniaczami krzemionkowymi różnych rodzajów oraz dodatkami A-POSS i M-POSS w udziałach masowych 1%, 5% i 8%. Opis i przedstawienie wyników są kompleksowe, zwrócono uwagę na kształtujące się prawidłowości. Chciałbym jednak przekazać doktorantce pewne spostrzeżenia, które mogą ułatwić przyszłą publikację na arenie międzynarodowej wyników rozprawy. Uważam, że zdecydowanie lepiej byłoby jako jednostkę udarności przyjąć J/cm² jak to jest najczęściej

praktykowane, zamiast J/mm^2 , co przy uzyskiwanych wartościach energii znacznie wpłynęłoby na sposób prezentacji wyników badań szczególnie materiałów modyfikowanych wypełniaczami krzemionkowymi. Obecnie w tabelach wyniki zaprezentowano z pierwszą (i jedyną) znaczącą cyfrą na trzecim miejscu po przecinku (zaokrąglone do jednej tysięcznej), podczas gdy w podanych odchyleniach standardowych jest ona na czwartym miejscu po przecinku. Rodzi się pytanie, czy podobny zapis wartości wyjściowych przyjmowano do obliczeń statystycznych? Konfrontacja wyników stabelaryzowanych z przedstawionymi na wykresach wskazuje, że przyjęty w tabelach sposób prezentacji nie oddaje rzeczywistej zmienności rezultatów (tabela 3 i 4 vs. rysunek 16 i 17), przy czym należy podkreślić, że wykresy rozwiewają wszelkie wątpliwości. Gdyby zdecydowano się udarność wyrażać w zasugerowanych przez recenzenta jednostkach, zapewne nie doszłoby do konfundującej sytuacji. Podkreślić należy, że w przypadku dodatków POSS wprawdzie stosowano tą samą jednostkę, jednak liczba miejsc znaczących pozwala już na pełne zapoznanie się ze zmiennością wyników, a więc sposób prezentacji nie budzi żadnych wątpliwości. Zastanawiam się także, dlaczego w wynikach badań udarności nie podano wspomnianej w metodyce udarności względnej? Do innych drobnych uwag należy nieprawidłowy zapis wartości $p = 0.0000$, ponieważ taka sytuacja jest w praktyce niemożliwa. Prawdłowo należało zapisać wynik np. jako $p < 0.0001$. Mając na uwadze stosowaną aparaturę badawczą uważam, że podawanie rezultatów wytrzymałości na zginanie z dokładnością do jednego miejsca po przecinku, a modułu zginania do liczby całkowitej byłoby właściwszym. Uważam, że należało odrzucić jako błędny (wyraźnie odstający) wyniku maksymalnego modułu zginania dla materiału z dodatkiem 8% M-POSS, tabela 15. Pomimo wskazanych z recenzenckiego obowiązku mankamentów chciałbym podkreślić, że sposób i kompletność prezentacji wyników są na właściwym poziomie i pozwalają na całościowe zapoznanie się z osiągniętymi rezultatami.

Zgodnie z przyjętymi kanonami sztuki w kolejnej części pracy zawarto interpretację wyników badań. Autorka odnosi się do dotychczasowego stanu wiedzy wskazując go jako umotywowanie podjęcia prac w wybranym kierunku. Następnie przedstawione zostały przesłanki do wyboru określonych materiałów i metod badawczych pozwalających ukierunkować prace na osiągnięcie założonego celu, co jest podejściem modelowym. Jednocześnie w tym miejscu wskazane zostały konotacje kliniczne związane z poszczególnymi, wybranymi do zbadania właściwościami mechanicznymi. Omówione zostały możliwe przyczyny zmian poszczególnych właściwości lub ich braku, by następnie w finalnej części dyskusji omówić wyniki własne na tle współczesnej literatury światowej. Dyskusja jest wielowątkowa, interdyscyplinarna i obejmuje omówienie możliwych interakcji poszczególnych typów wypełniaczy z

modyfikowanym materiałem, jak i modyfikacji wypełniacza w celu dalszej poprawy własności wytrzymałościowych. Na szczególną uwagę zasługuje interesująca i dojrzała dyskusja dotycząca modyfikacji polimetakrylanów protetycznych z wykorzystaniem POSS. Dyskusję wieńczy wytyczenie dalszych kierunków badań, co jest w pełni właściwe i dowodzi dojrzałości naukowej doktorantki. Dyskusja jednoznacznie dowodzi umiejętności twórczego powiązania wyników badań własnych z dotychczasowymi osiągnięciami w obszarze będącym przedmiotem zainteresowania Doktorantki.

Część merytoryczną rozprawy wieńczy sześć wniosków. Pierwsze cztery wnioski są odpowiedzią na cele pracy i znajdują pełne oparcie w materiale badawczym, co ostatecznie dowodzi umiejętności powiązania wiedzy teoretycznej z rezultatami badań i kwalifikacji do samodzielnego prowadzenia pracy naukowej w pełnym zakresie. Podkreślić należy, że przedstawione wnioski mają znaczenie naukowe, ale i praktyczne oraz silną konotację kliniczną. Uważam jednak, że wniosek piąty powinien być inaczej sformułowany, bowiem wprowadzenie wytrzymałość na zginanie po dodaniu 1% POSS wzrosła, jednak wzrost ten w świetle przeprowadzonych analiz statystycznych nie był istotny. Z podobnych przyczyn należało się nieco głębiej pochylić nad sformułowaniem wniosku szóstego.

Autorka w oczywisty sposób nie mogła się ustrzec niedoskonałości edytorskich i semantycznych, w tym wskazujących na pośpiech redakcyjny, które wszakże są nieodłączną częścią każdej rozprawy. Bolesnym przykładem takiego nieszczęśliwego potknięcia mogą być literówki e w tytule rozprawy, gdzie użyto określenia „związkami POSS” zamiast „związkami POSS” oraz „napełniaczmi” zamiast „napełniaczami”. Inne, istotniejsze tego rodzaju niedopatrzania wymieniłem na wcześniejszych etapach recenzji, pozostałe natomiast mają charakter drobnych pomyłek niewpływających na ocenę merytoryczną, nie uznałem więc za stosowne by sporządzać ich listę. Chciałbym jednak podkreślić, że przedstawione w opinii uwagi nie umniejszają bardzo pozytywnej opinii dotyczącej rozprawy, która jednoznacznie dowodzi dojrzałości naukowej doktorantki.

Podsumowanie

Podsumowując recenzję pracy doktorskiej Pani mgr Katarzyny Kujawiak-Bartkiewicz pod tytułem „*Właściwości tworzywa akrylowego modyfikowanego napełniaczmi nano i mikrokrzemionkowymi oraz związkami POSS*” wykonanej pod opieką promotorską prof. dr hab. n. med. Jerzego Sokołowskiego i Pani promotor pomocniczej dr hab. n. med. inż. Kingi Bociong stwierdzam, że oceniam wysoko dokonania Doktorantki, która w opiniowanej pracy wykazała się: bardzo dużą wiedzą teoretyczną w dyscyplinie nauki medycznej oraz interdyscyplinarną, umiejętnością samodzielnego sformułowania problemu naukowego i

takiegoż prowadzenia pracy naukowej oraz zdolnością właściwego doboru zestawu metod badawczych i ich opanowania praktycznego i umiejętnością opracowania wyników badań. Przedstawiona praca bez najmniejszych wątpliwości stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego.

Zawarte w recenzji uwagi mają głównie charakter dyskusyjny. Nieliczne niedoskonałości są nieznaczące dla ogólnie wysokiej oceny osiągnięć naukowych Doktorantki.

W związku z powyższym stwierdzam, że opiniowana rozprawa doktorska spełnia wszelkie wymagania formalne i merytoryczne określone w art. 13 ust. 1 ustawy z dnia 14 lipca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule z zakresie sztuki (Dz. U. z 2017 r. poz 1789 ze zm.) w związku z art. 179 ust. 1 Ustawy z dnia 3 lipca 2018 roku przepisy wprowadzające ustawę - Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2018 r., poz. 1669 ze zm.) i wnioskuję o dopuszczenie Pani mgr Katarzyny Kujawiak-Bartkiewicz do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

