



Politechnika Łódzka

Wydział Chemiczny

dr hab. inż. Elżbieta Kuśmierk
Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej
Wydział Chemiczny
Politechnika Łódzka

Łódź 10.05.2023

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr Katarzyny Kaczmarek zatytułowanej:

*„Badanie właściwości fizykochemicznych wybranych
stomatologicznych materiałów ceramicznych”*

Praca doktorska została przygotowana w ramach Interdyscyplinarnych studiów doktoranckich łódzkich uczelni publicznych InterChemMed, pod kierunkiem prof. dr hab. Sławomiry Skrzypek z Wydziału Chemicznego Uniwersytetu Łódzkiego i prof. dr hab. n. med. Moniki Łukomskiej-Szymańskiej z Wydziału Lekarskiego Uniwersytetu Medycznego w Łodzi.

W czasach zwracania dużej uwagi na stan uzębienia przeciętnego człowieka i związanych tym poszukiwań coraz to nowych materiałów funkcjonalnych o szerokim zastosowaniu w stomatologii, wybór tematyki badawczej uważam za aktualny, i jak najbardziej uzasadniony. Przedstawiona mi do recenzji praca doktorska została przygotowana w oparciu o dwie spójne tematycznie publikacje Doktorantki, które ukazały się w czasopiśmie o zasięgu międzynarodowym. Pierwsza z tych publikacji, ukazała się w czasopiśmie *Materials* (IF=3,623) i jest pracą przeglądową, a druga z tych publikacji jest opublikowana w czasopiśmie *Coatings* (IF=3,236). W obydwu publikacjach mgr Katarzyna Kaczmarek jest pierwszym i korespondencyjnym autorem. Wyniki badań przedstawione w rozprawie doktorskiej były prezentowane w formie 3 prezentacji ustnych i 8 posterów na sympozjach i konferencjach krajowych. Badania zostały sfinansowane przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju w ramach grantu InterChemMed (WND-POWR.03.02.00-00-I029/16). Tak skonstruowana forma rozprawy doktorskiej narzuca odpowiednią jej budowę. Zasadniczymi elementami dysertacji liczącej łącznie 230 stron, są: 88 stronicowe wprowadzenie do materiałów odtwórczych stosowanych w stomatologii oraz wprowadzenie do technik analitycznych stosowanych w badaniu materiałów stomatologicznych, po którym

następuje 118 stronicowe omówienie wyników wykonanych badań, poprzedzone określeniem celu i zakresu pracy wraz z opisem sposobu przygotowania próbek do badań oraz metodologii i aparatury pomiarowej. Całość pracy dopełnia podsumowanie wyników i wnioski końcowe, streszczenie w języku angielskim oraz dorobek naukowy Doktorantki.

Wprowadzenie do rozprawy doktorskiej zawiera opis stomatologicznych materiałów odtwórczych ze szczególnym uwzględnieniem ceramiki dentystycznej, jej klasyfikacji i opisu obróbki. Następnie Doktorantka dokładnie scharakteryzowała ceramikę szklaną na bazie dwukrzemianu litu (LDC), ceramikę na bazie krzemianu litu wzmocnianego tlenkiem cyrkonu (ZLS) oraz ceramikę na bazie dwutlenku cyrkonu. Opisała wykonywaną obróbkę tych materiałów i jej wpływ na właściwości fizyko-mechaniczne, takie jak wytrzymałość na zginanie, odporność na pękanie i odporność na mechaniczne tarcie tkanek zmineralizowanych zębów. Uwzględniła również takie cechy opisywanych materiałów, jak estetyka, biokompatybilność czy możliwość odwzorowania barwy zębów.

Uzupełnieniem tej części rozprawy doktorskiej jest opis technik wykończenia powierzchni uzupełnień ceramicznych z szczególnym uwzględnieniem technologii CAD/CAM obejmującej polerowanie, barwienie i glazurowanie. Na zakończenie części teoretycznej Doktorantka opisała techniki wykorzystywane w badaniach powierzchni materiałów ceramicznych stosowanych w stomatologii. Uwzględniła techniki mikroskopowe – mikroskopię optyczną, elektronową i z sondą skanującą. Opisała zasadę pomiaru przy pomocy elektronowego mikroskopu skaningowego (SEM), mikroskopu sił atomowych (AFM) oraz spektroskopu w podczerwieni z transformacją Fouriera (FT-IR). Na uwagę zasługuje charakterystyka wykorzystania tych technik w aspekcie badania materiałów stomatologicznych z uwzględnieniem ich mocnych i słabych stron.

Wprowadzenie do pracy zostało przygotowane w oparciu o 155 odnośników literaturowych. Dowodzi to, że Doktorantka doskonale orientuje się w fachowej literaturze i opanowała zakres wiedzy niezbędny do podjęcia badań własnych. Ta część pracy jest napisana bardzo dobrze pod względem kompozycji. Stanowi ona rzetelny wstęp do dalszej części rozprawy doktorskiej.

W rozdziale „Cel i zakres pracy” Doktorantka wyjaśnia wybór tematu badawczego i wpływ szrotkowania na powierzchnię ceramicznych uzupełnień zębów. Określa również zakres pracy doktorskiej wybierając do badań trzy rodzaje materiałów ceramicznych: dwukrzemian litu (LS_2), dwukrzemian litu wzmocniony tlenkiem cyrkonu (ZLS) i tlenek cyrkonu (ZrO_2), które są wytwarzane w technologii cyfrowego projektowania i komputerowego wspomaganie CAD/CAM. Doktorantka postawiła sobie

za cel porównanie zmian zachodzących w charakterystyce morfologicznej i topografii badanych materiałów pod wpływem obróbki poprzez polerowanie i glazurowanie trzema glazurami. W kolejnym etapie Doktorantka zbadała wpływ szczotkowania szczoteczką elektryczną na powierzchnię surowych i poddanych obróbce badanych materiałów ceramicznych w obecności dwóch past do zębów, tj. elmex® Sensitive i Colgate® Whitening. Scharakteryzowała chropowatość powierzchni badanych materiałów przy pomocy parametrów topograficznych: chropowatości średniokwadratowej R_q , średniej chropowatości R_a i współczynnika rozwinięcia powierzchni SAD, wyznaczonych techniką mikroskopii sił atomowych AFM.

Na podstawie wyników badań z zastosowaniem optycznego mikroskopu metalograficznego, Doktorantka stwierdziła, że dla surowej i glazurowanej ceramiki LS_2 , ZLS i ZrO_2 po 10 i 50 cyklach szczotkowania stosowanymi pastami do zębów, nie ma istotnych różnic w odniesieniu do próbek nieszczotkowanych. Różnice pojawiły się dopiero po 100 cyklach szczotkowania w obecności past do zębów. Więcej deformacji było widocznych po użyciu pasty Colgate® Whitening. Natomiast próbki z glazurą IIC wykazywały pojedyncze defekty powierzchni niezależnie od rodzaju użytej pasty do zębów.

Z pomiarów wykonanych techniką skaningowej mikroskopii elektronowej wynika również, że zmiany na powierzchni badanych próbek są bardziej widoczne dopiero po 100 cyklach szczotkowania i po użyciu pasty Colgate® Whitening. Dla próbek z glazurą IIG, niezależnie od podłoża, uzyskano najgładszą powierzchnię, ale i tak były widoczne przetarcia bez względu na rodzaj zastosowanej pasty do zębów.

Wyniki pomiarów wykonanych techniką mikroskopii sił atomowych dla próbek ceramiki surowej i glazurowanej, pozwoliły Doktorantce stwierdzić, że topografia próbek glazurowanych była bardziej jednolita. W przypadku szczotkowania pastą elmex® Sensitive, zwiększenie liczby szczotkowań miało wyraźny wpływ na powierzchnię próbek badanych, zwłaszcza próbek ceramiki glazurowanej. Po 100 cyklach szczotkowania ceramiki pokrytej CC, największą chropowatość wykazywała próbka ZrO_2 . Dla ceramiki glazurowanej IC, również próbka ZrO_2 charakteryzowała się największą chropowatością po 100 cyklach, aczkolwiek kolejne szczotkowania zmniejszały jej chropowatość, zresztą podobnie, jak w przypadku próbek LS_2 -IC i ZLS-IC. Inne wyniki, Doktorantka uzyskała dla ceramiki glazurowanej IIG. Największą chropowatość powierzchni wykazywała próbka ZLS-IIG, a najmniejszą – próbka ZrO_2 -IIG. Szczotkowanie powodowało wzrost chropowatości powierzchni tych próbek w przeciwieństwie do próbki LS_2 -IIG. W przypadku szczotkowania badanych próbek pastą do zębów o większej

ścieralności, tzn. pastą Colgate® Whitening, wzrost liczby cykli szczotkowań powoduje większy wpływ na ich powierzchnię, aczkolwiek w przypadku próbek surowych wpływ szczotkowania jest niewielki. Po 100 cyklach szczotkowania, największą chropowatość wykazywała próbka ZLS, a najmniejszą LS₂. Natomiast ceramika ZrO₂ charakteryzuje się odpornością na szczotkowanie. Inaczej zachowują się próbki ceramiki glazurowanej. Po 100 cyklach szczotkowania próbka ZrO₂-CC charakteryzowała się największym współczynnikiem chropowatości, a próbka ZLS-CC – najmniejszym. Również próbka ZrO₂-IC miała największy współczynnik chropowatości, ale najmniejszy współczynnik wykazała próbka LS₂-IC. Natomiast najmniejsze współczynniki chropowatości należały do próbek glazurowanych IIG, wśród których najbardziej gładka powierzchnia należała do próbki ZrO₂-IIG. Dla wszystkich próbek glazurowanych IIG, po 100 cyklach szczotkowania zaobserwowano zmniejszenie chropowatości powierzchni.

Na podstawie wyników badań testowanych próbek wykonanych metodą spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera, Doktorantka stwierdziła jedynie występowanie pasma charakterystycznego dla ZrO₂ (608 cm⁻¹) dla próbek ZLS i ZrO₂, oraz brak tego pasma w przypadku próbek LS₂, niezależnie od tego czy były one poddawane szczotkowaniu, czy nie.

Zakres tematyczny badań uważam za wystarczający. Na uwagę zasługuje analiza statystyczna uzyskanych wyników w przypadku mikroskopii sił atomowych, biorąc pod uwagę wykonywanie pomiarów w kilku punktach na powierzchni każdej badanej próbki, co wymusiło wyznaczenie parametrów chropowatości jako mediany z rozstępami międzykwartylowymi.

Sposób przedstawienia badań i interpretacja wyników nie budzą zastrzeżeń merytorycznych, chociaż nasuwają się pewne pytania i wątpliwości wymagające wyjaśnienia od Doktorantki:

1. Czy Doktorantka sprawdziła wpływ samego szczotkowania badanych materiałów ceramicznych przy pomocy szczoteczki elektrycznej bez udziału pasty do zębów, na ich charakterystykę morfologiczną i topograficzną, w celu wyeliminowania wpływu samego szczotkowania?
2. Czym był uwarunkowany wybór past do zębów wykorzystywanych w szczotkowaniu badanych stomatologicznych materiałów ceramicznych? Czy był on oparty tylko na wskaźniku ścieralności RDA?
3. Na str. 66 jest zdanie „Ponadto różnią się czułością, od ppb do ppt (część na sto (tj. procent) do części na miliard, ang. *parts per billion, ppb*;

część na bilion ang. *parts-per-trillion*, ppt) [114].”, które jest niejednoznaczne. Może należałoby napisać „Ponadto, różnią się czułością w zakresie od części na sto (%) do części na miliard (ppb) lub nawet części na bilion (ppt) [114].”

4. Uwagę zwraca uboga interpretacja wyników FT-IR właściwie odnosząca się tylko do występowania lub braku pasma odpowiadającego ZrO_2 (608 cm^{-1}). Doktorantka nie podała danych dotyczących 10 i 50 cykli szczotkowania, ograniczając się tylko do 100 cykli szczotkowania. Również nie znalazłam informacji dotyczących używanej pasty podczas szczotkowania.
5. W podsumowaniu wyników badań brakuje wyraźnego wskazania materiału ceramicznego, który byłby najkorzystniejszy biorąc pod uwagę wpływ szczotkowania na jego właściwości morfologiczne i topograficzne.

Rozprawa doktorska Pani mgr Katarzyny Kaczmarek zawiera drobne błędy edytorskie i skróty myślowe. Moje uwagi wymienione poniżej wynikają z obowiązków recenzenta i w żaden sposób nie wpływają na ogólną ocenę rozprawy doktorskiej. Poniżej podaję niektóre błędy edytorskie i niepoprawne sformułowania:

1. W opisie techniki SEM Doktorantka używa sformułowania „Elektrony wtórne są częściej używane jako sygnał odczytowy”. Može należałoby użyć sformułowania „Elektrony wtórne są częściej generowanym sygnałem”.
2. W części doświadczalnej rozprawy Doktorantka opisuje wyniki badań w rozdziałach zatytułowanych: „Optyczny mikroskop metalograficzny”, „Skaningowy mikroskop elektronowy” i „Mikroskop sił atomowych”. Należałoby raczej sformułować tytuły podobnie, jak w przypadku kolejnego rozdziału pt. „Spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera”, tzn. „Optyczna mikroskopia metalograficzna”, Skaningowa mikroskopia elektronowa” i „Mikroskopia sił atomowych”. W przeciwnym razie tytuły sugerują opis aparatury wykorzystywanej w badaniach.
3. W opisie metodyki FT-IR Doktorantka używa sformułowań „energia podczerwona” i „grupy chemiczne”, które raczej powinny być zastąpione przez sformułowanie „energia promieniowania z zakresu podczerwieni” lub „energia promieniowania podczerwonego” oraz „grupy funkcyjne”.
4. Str. 16, zdanie – „Podział materiałów stomatologicznych przedstawiono na Schemat 1 [21].”
5. Str. 17, zdanie – „Uzupełnienia ruchome, pozostawać zdejmowane, jak proteza częściowa utrzymywana przez tarcie lub być utrzymywana przez

- zwilżenie w tkance miękkiej tj. proteza całkowita.”, jest niezrozumiałe.
6. Str. 34, zdanie – „Po wypaleniu wosku modelu, formowana jest pusta forma, którą następnie wciska się w nią wlewki z ceramiki szklanej lub ceramicznej. Temperaturę mięknięcia (ang. *softening point*, *SP*) użytego materiału ceramicznego dobiera się jako temperaturę prasowania na gorąco z ciśnieniem 0,3–0,4 MPa przyłożonym do uplastycznionego bloku wlewka pod próżnią w celu wtłoczenia go do powstałej formy [38,56–58].”, jest niezrozumiałe.
 7. Na str. 40 jest sformułowanie „niższe właściwości mechaniczne”. Sugerowałabym sformułowanie „gorsze właściwości mechaniczne”.
 8. Str. 51, zdanie – „Jest bardziej niż oczywiste, że w celu uzyskania głębszego wglądu w właściwości mechaniczne tego materiału, dane z badań *in vitro* powinny być dodatkowo potwierdzone wynikami badań *in vivo* klinicznych, długoterminowych, kontrolowanych i randomizowanych, które są brakuje w tej chwili w literaturze naukowej”
 9. Str. 53, zdanie – „Po ostygnięciu ma objętość wzrasta o około 3-4%.”
 10. Str. 60, zdania – „Odkrycie i zastosowanie pod różnymi postaciami cyrkonu jako materiał dentystyczny prowadzi obecnie do całkowitego zastąpienia uzupełnień metalowo-ceramicznych.” i „Dlatego potrzebne są dalsze badania i badania, aby poprawić zachowanie i charakterystykę optyczną struktur protetycznych z tlenku cyrkonu oraz zminimalizować *in vivo* ryzyko degradacji w niskiej temperaturze.”
 11. Str. 72, zdanie – „Obecnie dostępnych jest wiele łatwo dostępnych rozwiązań problemu nadwrażliwości zębów, takich jak różne płyny do płukania ust i pasty do zębów.”
 12. Str. 123, zdanie – „Mikroskop sił atomowych jest zaawansowaną techniką umożliwiającą badanie właściwości fizykochemicznych, mechanicznych, ...”
Mikroskop nie jest techniką a urządzeniem umożliwiającym pomiar zaawansowaną techniką.

W opiniowanej pracy, przedstawione przez Doktorantkę cele, zostały w pełni osiągnięte, jak również został zrealizowany zakres pracy. Otrzymane wyniki badań pozwoliły na przedstawienie wielu cennych wniosków. Pozwala to na stwierdzenie, że Doktorantka wykazała się umiejętnościami do prowadzenia samodzielnych badań naukowych. Zamieszczone w recenzji uwagi nie umniejszają wartości pracy.

Pozytywnie oceniam również działalność Doktorantki popularyzującą naukę poprzez udział w cyklu wykładów organizowanych przez Łódzkie Towarzystwo

Naukowe. Ponadto, na uwagę zasługuje udział Doktorantki w innych pracach badawczych, co zaowocowało współautorstwem dwóch publikacji w czasopiśmie o zasięgu międzynarodowym i jednego rozdziału w pracy zbiorowej „Elektroanaliza i sensory pomiarowe” oraz współudziałem w 3 prezentacjach ustnych i 5 posterach przedstawionych na konferencjach krajowych i zagranicznych.

W podsumowaniu stwierdzam, że recenzowana rozprawa doktorska mgr Katarzyny Kaczmarek zatytułowana „Badania właściwości fizykochemicznych materiałów ceramicznych stosowanych w stomatologii” spełnia wszystkie kryteria przewidziane w Ustawie z dnia 20 lipca 2018 r. – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U. 2018, poz. 1668 z późniejszymi zmianami). Wyniki badań uzyskane przez Doktorantkę wnoszą istotny wkład w rozwój nauki. W związku z powyższym wnioskuję o dopuszczenie Pani mgr Katarzyny Kaczmarek do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Elżbieta