



Instytut Fizyki Molekularnej Polskiej Akademii Nauk

Mariana Smoluchowskiego 17, 60-179 Poznań
tel. 61 8695 112, 234, fax 61 8684-524
www.ifmpan.poznan.pl

Poznań, 6 września 2021 r.

dr hab. Andrzej Łapiński, prof. IFM PAN
e-mail: lapinski@ifmpan.poznan.pl

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Katarzyny Filipeckiej-Szymczyk pt.: ***"Właściwości strukturalne i optyczne materiałów hydrożelowych na bazie HEMA do zastosowań okulistycznych"***

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska została przygotowana przez mgr Katarzynę Filipecką-Szymczyk na Wydziale Nauk Ścisłych, Przyrodniczych i Technicznych Uniwersytetu im. Jana Długosza w Częstochowie pod opieką naukową prof. dr hab. Małgorzaty Makowskiej-Janusik. Praca dotyczy teoretycznych badań właściwości fizykochemicznych materiałów hydrożelowych utworzonych na bazie metakrylanu 2-hydroksyetylu.

Pani Katarzyna Filipecka-Szymczyk tytuł magistra uzyskała w roku 2011 na Wydziale Matematyczno-Przyrodniczym Instytutu Fizyki w Częstochowie. Obroniła ona pracę dyplomową zatytułowaną "Optimization of the enhancement of Raman signal after immobilisation of biomolecules on specific substrates". W latach 2011-2017 była doktorantką na Wydziale Inżynierii Produkcji i Technologii Materiałów Instytutu Fizyki Politechniki Częstochowskiej, gdzie obroniła w 2018 rozprawę doktorską zatytułowaną "Mikrostruktura i właściwości magnetyczne nanokrystalicznych stopów $\text{Pr}_9\text{Fe}_{65}\text{W}_x\text{B}_{26-x}$ (gdzie: $x = 2, 4, 6$ i 8)". Jednocześnie w roku 2014 podjęła kształcenie na studiach doktoranckich prowadzonych przez Wydział Matematyczno-Przyrodniczy Akademii im. Jana Długosza w Częstochowie. W 2017 roku Rada Wydziału Matematyczno-Przyrodniczego otworzyła Pani Filipeckiej przewód doktorski, w którym funkcję promotora rozprawy doktorskiej zatytułowanej "Właściwości strukturalne i optyczne materiałów hydrożelowych na bazie HEMA do zastosowań okulistycznych" powierzyła prof. dr hab. Małgorzata Makowska-Janusik.

W swoim dorobku naukowym Pani Katarzyna Filipecka-Szymczyk posiada ogółem 24 publikacje, które były cytowane 101 razy (dane z bazy Scopus). W rozprawie doktorskiej przedstawiono 15 publikacji związanych z tematyką rozprawy doktorskiej: 2 prace w Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy (MNiSW – 100), 1 praca w Journal of Materials Science: Materials in Medicine (MNiSW – 70), 1 praca w Journal of Molecular Structure (MNiSW – 70), 1 praca w Journal of Optoelectronics and Advanced Materials – Rapid Communications (MNiSW – 70), 1 praca w Optica Applicata (MNiSW – 40), 7 prac w Polimery w medycynie (Polymers in Medicine) (MNiSW – 20), 1 praca w Chemistry of Metals and Alloys oraz 1 praca opublikowana w materiałach konferencyjnych - Proceedings of ADEPT 2014. W 4 pracach Pani mgr Katarzyna Filipecka-Szymczyk jest pierwszym autorem.

K. Filipecka 09.09.2021

Rozprawa doktorska zatytułowana "Właściwości strukturalne i optyczne materiałów hydrożelowych na bazie HEMA do zastosowań okulistycznych" ma formę opracowania liczącego 219 stron. Rozpoczyna się opisem dorobku naukowego Pani mgr Katarzyny Filipeckiej-Szymczyk, spisem treści, spisem symboli (skrótów), streszczeniem w języku polskim i angielskim, oraz wprowadzeniem. Dalej następuje zasadnicza część, która została podzielona na czternaście rozdziałów. Rozprawa kończy się podsumowaniem, spisem literatury, liczącym 390 pozycji, spisem tabel i ilustracji.

W rozdziale 1 Doktorantka przedstawiła motywację podjęcia badań oraz dokonała przeglądu literaturowego, w którym pokazała wkład metod komputerowych (symulacji molekularno-dynamicznych) w rozwój danej dyscypliny naukowej. Wyraziła również nadzieję, że wyniki badań rozprawy doktorskiej umożliwią zrozumienie procesów transportu materii zachodzących w polimerach, co pozwoli między innymi na dokonanie oceny ich przydatności w produkcji soczewek kontaktowych.

W rozdziale 2 zostały przedstawione podstawowe pojęcia stosowane do opisu właściwości fizykochemicznych hydrożeli. Przedstawiono obowiązujący podział hydrożeli ze względu na stopień uporządkowania oraz ze względu na rodzaj wiązań łączących cząsteczki polimeru. Doktorantka poświęciła dużo uwagi roli wody w materiałach hydrożelowych oraz omówiła jej podział. W tym rozdziale zdefiniowane są pojęcia, które w dalszej części pracy są wykorzystywane przez Doktorantkę w opisie wyników własnych.

W rozdziale 3 i 4 przedstawiono wybrane informacje na temat metody dynamiki molekularnej oraz metod obliczeniowych chemii kwantowej. Doktorantka omówiła wielkości fizyczne, takie jak: funkcję rozkładu radialnego, promień bezwładności, wiązania wodorowe, średnie przesunięcie kwadratowe, współczynnik dyfuzji własnej, funkcję korelacji czasowo-przestrzennej, wolne objętości, które w dalszej części rozprawy poddano analizie.

W rozdziale 5 Doktorantka przedstawia cele rozprawy oraz hipotezy badawcze. Główny cel pracy, to cel poznawczy, taki jaki leży u podstaw inżynierii materiałowej. Poszukuje ona relacji przyczynowo-skutkowej pomiędzy strukturą cząsteczkową, a własnościami fizycznymi hydrożeli. W swoich badaniach wykorzystuje zaawansowane metody numeryczne do modelowania procesów fizycznych, które mogą zachodzić w badanych układach molekularnych. Doktorantka formułuje cel pracy w sposób następujący: "Celem niniejszej pracy jest wyjaśnienie wpływu kompozycji i sekwencji merycznej na zrównoważony stan struktury hydrożeli o różnej zawartości wody". Doktorantka oczywiście pisze również o aspekcie utylitarnym wyników swoich badań, ale nie jest to główny nurt jej badań.

W rozdziale 6 Pani mgr Katarzyna Filipecka-Szymczyk przedstawia założenia i poczynione przybliżenia podczas modelowania łańcuchów polimerowych i ich przestrzennego rozkładu w objętości i na powierzchni. Pierwszym krokiem prowadzonych badań było wymodelowanie monomerów, z których wygenerowano łańcuchy polimerowe w sekwencjach blokowej oraz przypadkowej. Do zoptymalizowanych łańcuchów polimerowych dodano cząsteczki wody tak, aby uzyskać układy polimerowe zawierające 0, 10, 20, 40 i 60% wag. wody. Zoptymalizowane struktury poddano symulacjom molekularno-dynamicznym w zespole kanonicznym izobaryczno - izotermicznym. W celu zamodelowania cienkich warstw polimerowych o różnej zawartości wody trzykrotnie zwiększono rozmiary komórki elementarnej wzdłuż osi z. Ten etap w obliczeniach numerycznych jest bardzo ważny, z tego względu, że wybrany stan początkowy układu wpływa na jego ewolucję w czasie i przestrzeni, a co za tym idzie ma wpływ na wyciągane wnioski na dalszych etapach badań.

W rozdziale 7 i 8 Doktorantka skupia się na opisie właściwości fizykochemicznych badanych kopolimerów. W pierwszym z tych rozdziałów poszukuje ona korelacji pomiędzy ilością, rodzajem i ułożeniem merów w kopolimerze a wartością temperatury zeszklenia. Temperaturę zeszklenia T_g określono w pracy jako punkt, w którym obserwuje się przegięcie na wykresie zależności zmiany

objętości układu polimerowego w funkcji temperatury. Pokazano, że sekwencyjność kopolimeru ma wpływ na zmianę temperatury zeszklenia. W przypadku kopolimeru P(VP-co-HEMA) ułożenie blokowe wpływa na podwyższenie temperatury zeszklenia, a dla P(MPC-co-HEMA) obserwuje się obniżenie wartości T_g . W rozdziale 8 poszukiwano odpowiedzi na pytanie czy istnieją pewne korelacje pomiędzy strukturą cząsteczkową i upakowaniem łańcuchów polimerowych a zawartością wody w układzie i budową samych kopolimerów. Te zagadnienia są szczególnie istotne, ponieważ mają bezpośredni wpływ na własności mechaniczne, termiczne, przewodzące oraz optyczne badanych materiałów. W celu określenia struktury mikroskopowej oraz upakowania polimerów w środowisku wodnym przeprowadzono analizę funkcji rozkładu radialnego wybranych grup atomowych oraz analizę promienia żyracji. Na podstawie powyższych badań wyciągnięto m.in. wniosek, że kopolimery P(MPC-co-HEMA) są bardziej elastyczne od polimeru HEMA oraz od kopolimeru P(VP-co-HEMA) oraz posiadają lepszą zdolność wchłaniania wody.

W rozdziale 9 i 10 Doktorantka skupia się na roli wody w badanych układach. Na wstępie opisuje rozkład przestrzenny cząsteczek wody wokół polimerów, później skupia swoją uwagę na oddziaływaniach cząsteczek wody pomiędzy sobą oraz pomiędzy wodą a polimerem. W celu znalezienia odpowiedzi na pytanie w jaki sposób wchodzi woda w strukturę polimeru Doktorantka analizuje funkcje rozkładu radialnego obliczone dla atomów tlenu w cząsteczkach wody oraz wybranych atomów w merach badanych polimerów. Na podstawie uzyskanych danych można było stwierdzić, że cząsteczki wody gromadzą się głównie wokół grupy fosforanowej i cholinowej merów MPC oraz grupy hydroksylowej monomeru HEMA. W następnym kroku, biorąc pod uwagę kryterium geometryczne istnienia wiązań wodorowych, Doktorantka analizuje funkcje rozkładu radialnego obliczone dla cząsteczek wody oraz wszystkich potencjalnych grupy funkcyjnych polimeru mogących tworzyć wiązania wodorowe. Otrzymane wyniki pokazują, że preferowanymi miejscami tworzenia wiązań wodorowych są atomy tlenu grup hydroksylowych i karbonylowych, tj. grupy hydroksylowej [-OH] i karbonylowej [-C=O] meru metakrylanu 2-hydroksyetylu, grupy karbonylowej [-C=O] pierścienia pirolidonowego meru winylopirolidonu oraz grupy karbonylowej [-C=O] monomeru 2-metakryloiloksyetylo-fosforylocholin. Poza tym pokazano, że gdy wzrasta uwodnienie polimeru, woda ma tendencję do wzajemnej agregacji, tzn. preferuje tworzenie wiązań wodorowych z innymi cząsteczkami wody, a nie z polimerem. Zaobserwowano również inną orientację przestrzenną cząsteczek wody wokół grup fosforanowych w porównaniu z grupami cholinowymi, co zostało wytłumaczone różnym oddziaływaniem typu jon-dipol.

W rozdziałach 11, 12 oraz 13 Doktorantka opisuje wyniki symulacji komputerowych pod kątem dynamiki elementów składowych w badanych układach molekularnych. W rozdziale 11 i 13 odpowiednio skupia się na opisie dynamiki łańcuchów polimerowych oraz cząsteczek wody. W rozdziale 12 dyskutuje wolne objętości w badanych układach, których wielkość ma duże znaczenie w procesie dyfuzji. Poruszane zagadnienia są istotne z punktu widzenia właściwości transportowych materiału. Większa ruchliwość i elastyczność łańcuchów polimerów, przekłada się na efektywny przeskok cząsteczek migrujących przez materiał. W pracy ruchliwość badanych układów polimerowych analizowano w oparciu o średnie przesunięcie kwadratowe obliczone na podstawie generowanych trajektorii molekularnych. Pokazano, że wraz ze wzrostem udziału wagowego wody ruchliwość polimerów wzrasta oraz że położenie atomów z grup bocznych polimerów zmienia się szybciej niż w przypadku atomów łańcucha głównego. Poza tym, pokazano, że ruch grup bocznych modelowanych układów polimerowych podlega procesom dyfuzji anomalnej, dla której mamy niebrownowskie przemieszczanie się obiektów. Współczynnik dyfuzji wody w badanych układach polimerowych określony został na podstawie krzywych średniego przesunięcia kwadratowego w funkcji czasu oraz na podstawie relacji Einsteina. Pokazano w pracy, że dla mało uwodnionych hydrożeli dyfuzja cząsteczek wody ma charakter subdyfuzji, a dla wysokiego poziomu uwodnienia zbliża do dyfuzji normalnej. W analizie wolnych objętości, pomiędzy którymi cząsteczki wody miałyby się poruszać w wyniku aktywacji termicznej, wybrano

sondę reprezentowaną przez kulę o promieniu $1,4 \text{ \AA}$, odpowiadającą rozmiarom cząsteczki wody. W pracy pokazano, że procentowy udział wolnych objętości dla tego przypadku jest największy dla kopolimeru P(MPC-co-HEMA). Wraz ze wzrostem uwodnienia polimerów wolne przestrzenie między i wokół łańcuchów wypełniają się cząsteczkami wody pozostawiając mniejszą ilość wolnych pustych przestrzeni. W pracy pokazano, że dla polimerów o stopniu uwodnienia ponad 40% frakcja wolnych objętości nie zależy od rodzaju polimeru.

W rozdziale 14 Doktorantka na wstępie interpretuje wyniki obliczeń aktywnych w podczerwieni i w spektroskopii Ramana drgań normalnych izolowanych monomerów HEMA, VP, MPC oraz EGDMA, uzyskanych metodą Hartree-Focka z bazą funkcyjną 6-31G. Następnie omawia pochodzenie pasm obserwowanych w eksperymentalnych widmach Ramana i IR hydrożelowej soczewki kontaktowej wykonanej z materiału Omafilcon A. W drugiej części rozdziału Doktorantka porównuje ze sobą widma UV-Vis zarejestrowane dla hydrożelowej soczewki kontaktowej z teoretycznymi widmami uzyskanymi dla HEMA, MPC, VP oraz EGDMA metodą LC-BLYP/6-311G.

W rozdziale 15 Doktorantka omawia właściwości fizyko-chemiczne cienkich warstw utworzonych przez homopolimery PHEMA oraz kopolimery P(VP-co-HEMA) i P(MPC-co-HEMA). Otrzymane rezultaty porównuje z obserwacjami uzyskanymi dla materiałów objętościowych: (a) "w przypadku cienkich warstw PHEMA woda wchodzi w strukturę polimeru bardziej niż w przypadku materiału objętościowego", (b) "wiązania wodorowe mogą występować między grupą karbonylową merów VP a cząsteczkami wody natomiast nie występują między wodą a grupami C-N, tak jak to zaobserwowano dla materiałów objętościowych", (c) "woda zawarta w P(MPC-co-HEMA) tworzy wiązania wodorowe z grupą fosforanową polimeru poprzez obecne tam atomy tlenu. Fakt ten jest bardziej wyraźny dla cienkich warstw niż dla materiałów objętościowych."

W Podsumowaniu Pani mgr Katarzyna Filipecka-Szymczyk formułuje szereg wniosków końcowych dotyczących samego modelu soczewki kontaktowej oraz wyników symulacji komputerowych przeprowadzonych dla homopolimeru metakrylanu 2-hydroksyetylu oraz jego kopolimerów z winylopirolidone oraz 2-metakryloiloksyetylo-fosforylocholiną o różnej sekwencyjności oraz różnej liczbie poszczególnych merów dla układów objętościowych, jak i cienkich warstw z różną zawartością wody (0, 10, 20, 40 i 60% wag.).

Cała rozprawa doktorska została zredagowana w sposób bardzo staranny i logiczny. Bibliografia została trafnie dobrana i uwzględnia najnowsze prace z badanej tematyki. Przy redakcji dysertacji Autorce nie udało się uniknąć kilku pomyłek edytorskich czy użycia skrótów myślowych, np. na stronie 149, w tabeli 14.2 wkrały się opisy drgań w języku angielskim, na rysunkach 13.7-13.10 oraz 14.1-14.2 użyto kropki jako znaku dziesiętnego. Rozdział 9 zatytułowano "Rozkład wody" czy na stronie 154 autorka pisze: "Należy zaznaczyć, że obliczone widma Ramana i IR są bardziej dyskretne niż widma eksperymentalne...". Takich uchybień jest jednak niewiele i nie wpływają one na moją ogólną pozytywną ocenę.

Podczas czytania rozprawy doktorskiej zauważyłem kilka kwestii wymagających wyjaśnienia bądź komentarza.

- Na stronie 42 czytamy: "Wiązanie wodorowe jest szczególnym rodzajem oddziaływania typu dipol-dipol"

Pragnę zwrócić uwagę Autorce, że stwierdzenie to jest zbyt dużym uproszczeniem natury wiązań wodorowych. Jeżeli byśmy chcieli, na przykład opisać energię wiązania wodorowego, to musimy uwzględnić: energię oddziaływania elektrostatycznego, energię wymiany, energię polaryzacji, energię przeniesienia ładunku oraz energię dyspersyjną co pokazuje nam, że nie możemy wiązań wodorowych sprowadzić od prostego oddziaływania typu dipol-dipol.

- Na stronie 56 czytamy: "Na Rys. 6.2 przedstawiono zoptymalizowane geometrie merów HEMA, VP i MPC. Zoptymalizowane mery posłużyły do wygenerowania startowych struktur łańcuchów polimerowych. Stopień polimeryzacji n każdego z symulowanych łańcuchów był równy 50."

W związku z istnieniem wielu rotacyjnych stopni swobody w przypadku MPC mam pytanie, czy dla MPC dokonano analizy konformacyjnej przed utworzeniem łańcuchów polimerowych? To pytanie jest istotne z punktu widzenia właściwego wyboru punktu startowego w procesie optymalizacji łańcuchów polimerowych. Drugie pytanie dotyczy analizy wielkości układu wziętego do symulacji, czy taka analiza została przeprowadzona?

- Na stronie 69 Doktorantka pisze: "Aby uniknąć długotrwałych obliczeń, w każdej komórce elementarnej znajdował się tylko jeden łańcuch polimerowy. Wielkości komórek elementarnych określono tak, aby docelowa gęstość systemów atomowych wynosiła 1,1 g/cm³."

Po przeczytaniu tego zdania rodzi się pytanie: "Jakie wyniki symulacji byśmy uzyskali dla komórek, w których umieścilibyśmy, np. dwa łańcuchy splątanych polimerów, odpowiednio byłyby one krótsze np. n=25, tak aby uzyskać zbliżony czas obliczeń? Przyjęcie do obliczeń tylko jednego łańcucha oznaczać może w praktyce, że całkowicie zaniedbujemy oddziaływania pomiędzy łańcuchami. Z drugiej strony rodzi się pytanie, jaki błąd popełniamy, przyjmując że różne materiały w tej samej temperaturze mają tę samą gęstość?

- Na stronie 83 Doktorantka pisze "Rozbieżności występujące w wartościach temperatur zeszklenia T_g mogą wynikać także z różnic w strukturze polimerów - symulowane są układami całkowicie amorficznymi, podczas gdy te otrzymane eksperymentalnie mogą zawierać obszary o uporządkowanym ułożeniu makrocząstek i być usieciowane co ogranicza ruchy molekularne łańcuchów polimerowych."

Tutaj rodzi się pytanie, na ile obecność w komórce drugiego łańcucha polimerowego wprowadziłaby takie zawady steryczne dla polimeru, że ograniczyłaby ruchy segmentowe i doprowadziła do pojawienia się oddziaływania polimer-polimer. W obecnie przyjętym modelu, w dużym uproszczeniu, możemy przyjąć, że mamy roztwór wodny polimerów, gdzie istnieje bardzo małe prawdopodobieństwo pojawienia się polimerów obok siebie. W tym kontekście wyniki obliczeń dyfraktogramów rentgenowskich (Rys. 8.5-8.7, str. 90-91), moim zdaniem, wydają się być z góry przesądzone.

- Na stronie 151 czytamy "Obecność wody może wpływać na nieznaczące przesunięcie oraz zmianę intensywności istniejących pasm. Wynika to z faktu, że cząsteczki wody oddziałują z polimerem poprzez wiązania wodorowe."

Pragnę zwrócić uwagę Autorce na fakt, że utworzenie wiązań wodorowych może powodować w niektórych przypadkach przesunięcie pasma o setki centymetrów odwrotnych, w zależności od mocy wiązania, wtedy trudno mówić o "nieznacznym" przesunięciu pasma. Nie twierdzę, że w tym konkretnym przypadku tak będzie, ale należy unikać zbyt daleko idących wniosków.

- Na stronie 153 możemy znaleźć eksperymentalne widma IR oraz Ramana soczewki z rodziny Proclear wykonanej z materiału Omafilcon (Rys. 14.3).

Rodzi się pytanie, jakie były warunki pomiaru widm oscylacyjnych. W przypadku widma Ramana, należałoby podać w pracy: jaka była gęstość mocy promieniowania, jaka była długość fali lasera, jak długo trwał pomiar? Jeżeli widmo Ramana było rejestrowane z użyciem spektrometru dyspersyjnego, wtedy stosunki intensywności pasm z zakresu wysokich częstości w stosunku do pasm przy niskich częstościach mogłyby być zafałszowane. Efekt ten związany byłby z procesem

wychodzeniem wody z układu na skutek grzania miejscowego przez wiązkę lasera próbki. W przypadku widma IR, należałoby podać jakie są wartości absorbancji na osi rzędnych. Wiemy, że dla układów uwodnionych, widma transmisyjne są czasami bardzo trudne do zarejestrowania. Szerokie pasma od wody mogą być całkowicie wysyczone w widmie.

- Na stronie 155 czytamy: "Pomimo zastosowanych przybliżeń zaobserwowano dobrą zgodność danych eksperymentalnych z obliczonymi wartościami teoretycznymi dla spektroskopii Ramana i w podczerwieni. W związku z powyższym, można wnioskować, że zastosowane przybliżenie „monomerów” może być wykorzystane do symulacji właściwości strukturalnych badanych polimerów."

W ogólności należy być bardzo ostrożnym z wyciąganiem tego typu wniosków, z tego względu, że w rozważaniach teoretycznych efekty rozmiarowe oraz krawędziowe w polimerach są bardzo istotne. Wraz ze wzrostem długości analizowanych oligomerów liczba możliwych stopni swobody rośnie gwałtownie co wpływa na własności strukturalne analizowanych układów. Z drugiej strony wiemy, że metoda HF/6-31G daje dość przybliżone wyniki, chociażby ze względu na ograniczony sposób uwzględnienia zjawiska korelacji elektronowych w badanym układzie. Wykonanie analizy spektroskopowej mieszaniny złożonej z polimerów w rozpuszczalniku, nie jest rzeczą prostą i wymaga nie tylko lepszych metod mechaniki kwantowej, ale również uwzględnienia w obliczeniach oddziaływań i blisko- i dalekozasięgowych.

- Na stronie 155 Doktorantka pisze: "W obliczeniach uwzględniono wpływ oddziaływania elektronowo-fononowego na właściwości optyczne badanych materiałów. W tym celu wymodelowano geometrię struktur wszystkich monomerów w pierwszym stanie wzbudzonym i porównano z geometrią merów w stanie podstawowym."

W tym miejscu chciałbym zwrócić Autorce uwagę, że drgania fononowe są to kolektywne wzbudzenia, które możemy obserwować w zakresie dalekiej podczerwieni. Z literatury wiemy, że metodami spektroskopowymi możemy badać siłę oddziaływań elektron-fonon oraz elektron-drganie wewnątrzcząsteczkowe, analizując chociażby pozycję wzbudzeń dyskretnych leżących w obrębie wzbudzeń ciągłych (elektronowych). W powyższym przypadku mamy oddziaływanie pomiędzy przejściami elektronowymi a drganiami cząsteczek.

Pomimo powyższych uwag krytycznych mogę stwierdzić, że przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska Pani mgr Katarzyny Filipeckiej-Szymczyk zawiera bogaty materiał badawczy wraz z wnikliwą dyskusją, która daje wgląd w istniejące relacje zachodzące na poziomie cząsteczkowym w hydrożelach utworzonych na bazie metakrylanu 2-hydroksyetylu.

Na podstawie oceny przedstawionej rozprawy stwierdzam, że spełnia ona zwyczajowe i ustawowe wymogi stawiane rozprawom doktorskim. W związku z powyższym, wnioskuję o dopuszczenie Pani mgr Katarzyny Filipeckiej-Szymczyk do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Andrzej Żapiński