



DF-63/41/2025



Wydział Chemiczny
Katedra Chemii Nieorganicznej, Analitycznej i Elektrochemii

prof. dr hab. inż.
Wojciech Simka

Gliwice, 28.04.2025 r.

Recenzja
pracy doktorskiej Pani mgr inż. Joanny Szczuki
pt.
Nowe metody modyfikacji powierzchni stopu tytanu Ti6Al4V ELI
stosowanego w implantologii

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr inż. Joanny Szczuki pt. „*Nowe metody modyfikacji powierzchni stopu tytanu Ti6Al4V ELI stosowanego w implantologii*” została wykonana na Wydziale Inżynierii Materiałowej i Fizyki Technicznej Politechniki Poznańskiej. Promotorem rozprawy jest dr hab. inż. Tomasz Buchwald, natomiast promotorem pomocniczym dr hab. inż. Mariusz Sandomierski.

Oceniana praca została napisana w układzie hybrydowym pomiędzy klasycznym a zbiorem publikacji. Rozprawa rozpoczyna się od wprowadzenia, opisu materiału badanego, metod pomiarowych. Następnie opisane są dwa nurty badań – utworzenie warstwy kwasu ODPa i modyfikacja powierzchni stopu za pomocą bezwodnika poli(etylenowo-alt-maleinowego). Każdy z tych nurtów ma wyszczególniony cel badań, metodykę, wyniki wraz z dyskusją i podsumowanie. Praca kończy się ogólnym podsumowaniem. Doktorantka skupiła się na zagadnieniach związanych z modyfikacją powierzchni stopu Ti6Al4V pod kątem uzyskania zaplanowanych właściwości użytkowych – zwiększenia osteointegracji, czy też uwalniania leków. Pracę można zaklasyfikować do interdyscyplinarnych, gdyż łączy ona w sobie inżynierię materiałową (wytwarzanie i analiza materiałów), nauki chemiczne (synteza polimerów, analiza chemiczna).

Przedmiotem badań Doktorantki jest modyfikacja powierzchni stopu Ti6Al4V ELI. Stop ten od wielu lat jest stosowany do produkcji implantów ortopedycznych, dentystycznych, innych. Można uznać, że jest on już pewnym standardem, bardzo dobrze znanym. Nie zmienia to jednak faktu, iż zasadne jest dalsze prowadzenie nad nim badań, a w szczególności w kierunku funkcjonalizacji powierzchni. Jej modyfikacja może prowadzić do przyspieszenia procesu osteointegracji, co jest ważne w przypadku implantów długoterminowych, a także do nadania właściwości bakteriostatycznych, co z kolei ważne jest w pierwszych godzinach po implantacji. Podjęta tematyka badawcza jest aktualna i ważna z aplikacyjnego punktu widzenia.

Jak wspomniałem wcześniej praca została napisana w układzie hybrydowym. Doktorantka rozpoczyna ją od części literaturowej, w której wprowadza czytelnika w zagadnienia związane

Politechnika Śląska
Wydział Chemiczny
Katedra Chemii Nieorganicznej, Analitycznej i Elektrochemii

ul. B. Krzywoustego 6, 44-100 Gliwice
+48 32 237 13 83
RCH1@polsl.pl
NIP 631 020 07 36
ING Bank Śląski S.A. o/Gliwice 60 1050 1230 1000 0002 0211 3056



HR EXCELLENCE IN RESEARCH

z biomateriałami i implantami. W rozdziale tym krótko opisuje czym są właśnie biomateriały, koncentrując się na materiałach stosowanych do produkcji endoprotez. Następnie charakteryzuje główne grupy implantów przechodząc do endoprotez kończyn dolnych i górnych. W tym rozdziale zabrakło zilustrowania poszczególnych implantów, ze wskazaniem kluczowych obszarów, nad którymi pracuje Doktorantka. Kolejny rozdział dotyczy już samego stopu Ti6Al4V, który właśnie jest stosowany do produkcji endoprotez, a także polimerów w medycynie i właściwości ODPa oraz RSD. W przypadku stopu tytanu czytelnik dowiaduje się o jego właściwościach – fizycznych, mechanicznych, ale także ryzyku związanym z toksycznością składników stopowych. Tutaj też skrótowo opisane są metody modyfikacji powierzchni różnych materiałów, z podziałem na fizyczne, mechaniczne, chemiczne. Następnie bardzo krótko został scharakteryzowany kwas oktaacylofosfonowy i ryzedronian sodu. Kolejny rozdział dotyczy opisu stosowanych dalej metod pomiarowych – spektroskopii Ramana, skaningowej mikroskopii elektronowej wraz z spektroskopią dyspersji energii, mikroskopii konfokalnej, spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera oraz sposobu przygotowania próbek do badań. Po tym rozdziale można było spodziewać się postawienia tezy pracy, czy też jej celu, lub przynajmniej zamysłu podziału badań na dwie części. Pierwsza część badań skupiała się na poprawie wiązania hydroksyapatytu z powierzchnią stopu Ti6Al4V poprzez zastosowanie warstwy ODPa. Próbkę stopu (wersja utleniona i nieutleniona) zostały pokryte ODPa i w dalszym kroku poddane procesowi pokrywania hydroksyapatytem na drodze strącania. Próbkę były charakteryzowane z użyciem wcześniej opisanych technik, a także poddano je testowi zwilżalności w symulowanym roztworze SBF. Doktorantka stwierdziła, że zastosowanie ODPa sprzyja wytrącaniu hydroksyapatytu z roztworu SBF. Druga grupa badań dotyczyła wytworzenia na stopie warstwy, która umożliwiałaby kontrolowane uwalnianie leku. W tym celu przygotowano podłoże poprzez utlenienie nadtlaniem wodoru, lub trawienie alkaliczne z następczym wygrzewaniem. Tak przygotowane próbki poddano silanizacji, przyłączeniu polimeru, sprzęganiu CDI, przyłączeniu Zn i sorpcji leku. Próbkę zostały podane analizie fizykochemicznej zgodnie z opisanymi procedurami. Badaniom poddano także uwalnianie leku z powierzchni stopu Ti6Al4V. Uzyskane wyniki badań potwierdziły, że możliwe jest wytworzenie powłok, które w kontrolowany sposób będą uwalniały lek do organizmu. Rozprawę doktorską wieńczy podsumowanie obu nurtów badawczych.

Przedstawiona do recenzji rozprawa jest ciekawym opracowaniem naukowym. Doktorantka jest specjalistką w modyfikacji powierzchni implantów metalowych. Ponadto opanowała szereg technik badawczych i analitycznych, począwszy od syntezy polimerów, nakładania warstw i ich charakterystyki fizykochemicznej, w szczególności spektroskopowej. Realizacja założonego programu badań z pewnością wymagała dużego zaangażowania i wkładu pracy Doktorantki. Rozprawa została napisana w przystępny sposób, a jej szata edytorska jest przejrzysta.

W pracy zdarzyło się kilka potknięć, które z obowiązku recenzenta wymieniam. Potknięcia te powinny być przez Doktorantkę wyjaśnione. Nadmieniam, że recenzja powinna mieć też charakter dydaktyczny, więc pozwalam sobie w pewnych miejscach na szersze uwagi. Tak więc:

1. Str. 1 – stwierdzenie, że do budowy endoprotez stosuje się materiały resorbowalne, kompozyty metalowo-ceramiczne jest na wyrost,
2. Str. 4 – proszę o komentarz dot. stosowania tlenku glinu w implantach dentystycznych,
3. Str. 5 – proszę o komentarz dot. zastosowania niklu jako biomateriału w kontekście działania uczulającego,
4. Str. 5 – tytan nie jest materiałem idealnym, istnieją doniesienia o jego działaniu uczulającym,
5. Str. 14-15 – metody chemiczne i mechaniczne modyfikacji powierzchni zostały pomieszczone,
6. Str. 19 – czy właściwości hydrofobowe są pożądane w przypadku endoprotez?
7. Str. 27 – czym kierowano się proponując szlifowanie próbek papierem ściernym do gradacji 2500?
8. Str. 34 – czy badano adhezję ODPa do podłoża?
9. Str. 34 – proszę o podanie informacji dot. wytrącania HA na stopie – czy optymalizowano liczbę przemywań?
10. Str. 42 – proszę o komentarz dot. analizy pierwiastków lekkich metodą EDS,
11. Str. 43 – rysunek 4.9 i dalsze w pracy – skala jest niewidoczna,
12. Str. 62 –praca [174] raczej dotyczy polimerów niż obróbki alkalicznej stopów tytanu i była opublikowana w 2017 roku, podczas gdy prace [175] i [176] w latach 2001 i 2016. Tłumaczenie alkaliczna obróbka cieplna jest niewłaściwe. Proces AHT w rzeczywistości składa się z dwóch procesów – obróbki alkalicznej (trawienia alkalicznego) i następnie obróbki termicznej. Prosiłbym o podanie chemizmu tych procesów, ponieważ jest to kluczowe dla dalszych etapów modyfikacji powierzchni stopu i analizy wyników,
13. Str. 68 – prosiłbym o pokazanie obrazu SEM stopu po procesie szlifowania. Powstanie porów po utlenianiu w nadtlenu wodoru jest zaskakujące, ponieważ związek ten nie trawi tytanu, lecz go utlenia,
14. Str. 69 – ilość porów nie świadczy o ilości grup -OH. Alby to określić konieczne byłoby przeprowadzenie badań XPS,
15. Str. 73 – stwierdzenia „większa warstwa tlenku”, „gwałtowne” pasmo są nieprecyzyjne. Jakimi tlenkami tytanu jest pokryta powierzchnia stopu? Czy obserwowano inne tlenki?
16. Str. 81 – proszę o przybliżenie metodyki sorpcji/desorpcji leku. Czy wykonano krzywą wzorcową? Jak interpretować widma na rysunku 5.16?

Drobnych błędów nie wykazuję, gdyż nie mają one najmniejszego wpływu na jakość pracy.



Politechnika
Śląska



Wydział Chemiczny
Katedra Chemii Nieorganicznej, Analitycznej i Elektrochemii

prof. dr hab. inż.
Wojciech Simka

Wnioski końcowe

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska leży na pograniczu badań podstawowych i aplikacyjnych. Zawiera ona w swojej treści elementy nowości naukowej i stanowi oryginalne rozwiązanie problemu w postaci wytworzenia funkcjonalnych warstw na stopie Ti6Al4V technicznego. Doktorantka wykazała się znajomością licznych technik badawczych, a co najważniejsze umiejętnością samodzielnego prowadzenia pracy naukowej. Moja ocena pracy jest jednoznacznie pozytywna, a przedstawione uwagi są natury dyskusyjnej. W związku z powyższym stwierdzam, że rozprawa doktorska Pani mgr inż. Joanny Szczuki spełnia wymogi pracy doktorskiej, o których mowa w stosownej ustawie. Wnoszę zatem do Rady Naukowej Dyscypliny Inżynieria Materiałowa Politechniki Poznańskiej o nadanie stopnia naukowego doktora Pani Joannie Szczuce.

Wojciech Simka



Politechnika Śląska

Wydział Chemiczny

Katedra Chemii Nieorganicznej, Analitycznej i Elektrochemii

ul. B. Krzywoustego 6, 44-100 Gliwice

+48 32 237 13 83

RCH1@polsl.pl

NIP 631 020 07 36

ING Bank Śląski S.A. o/Gliwice 60 1050 1230 1000 0002 0211 3056



HR EXCELLENCE IN RESEARCH